

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-194842

(43)Date of publication of application : 15.07.1994

(51)Int.Cl.

G03F 7/039  
 G03F 7/004  
 G03F 7/028  
 G03F 7/033  
 G03F 7/30  
 H01L 21/027

(21)Application number : 05-246324

(71)Applicant : WAKO PURE CHEM IND LTD  
MATSUSHITA ELECTRIC IND CO  
LTD

(22)Date of filing : 07.09.1993

(72)Inventor : URANO FUMIYOSHI  
NEGISHI TAKAAKI  
ENDO MASATAKA  
HASHIMOTO KAZUHIKO  
KATSUYAMA AKIKO

(30)Priority

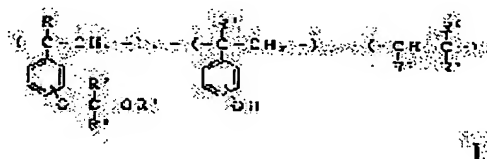
Priority number : 04271014 Priority date : 14.09.1992 Priority country : JP

## (54) FINE PATTERN FORMING MATERIAL AND PATTERN FORMING METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a resist material having high sensitivity, high resolution, and high dry etching resistance with which a stable pattern dimension can be maintained by incorporating a specified polymer.

CONSTITUTION: The resist material contains a polymer expressed by formula I, acid producing agent which can produce acid by irradiation of electron beams, and solvent which can dissolve these. In formula I, R1 and R6 are hydrogen atoms or methyl groups, R2 and R3 are hydrogen atoms or alkyl groups, R4 is an alkyl group, haloalkyl group or aralkyl group, R5 is a hydrogen atom or cyano group, and R7 is a hydrogen atom, cyano group, -COOY (Y is an alkyl group) or formula II. In formula II, (Z) is a hydrogen atom, halogen atom, alkyl group, or alkoxy group, (k) and (l) are natural numbers satisfying  $0.1 \leq k/(k+1) \leq 0.9$  and (m) is (0) or natural number. When (m) is a natural number, (m) satisfies  $0.05 \leq m/(k+l+m) \leq 0.50$ .



II

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.07.1999

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3342124

[Date of registration] 23.08.2002

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

# (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-194842

(43) 公開日 平成6年(1994)7月15日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G03F 7/039	501			
7/004	503			
7/028				
		7352-4M	H01L 21/30	301 R
		8831-4M		341 P
審査請求 未請求 請求項の数14 (全28頁) 最終頁に続く				

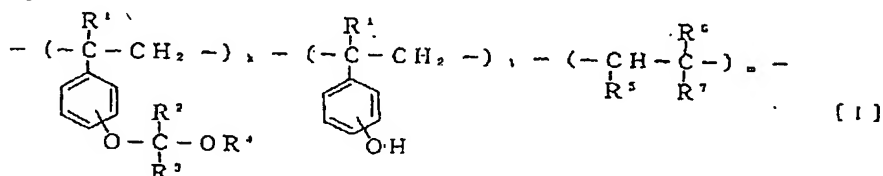
(21) 出願番号	特願平5-246324	(71) 出願人	000252300 和光純薬工業株式会社 大阪府大阪市中央区道修町3丁目1番2号
(22) 出願日	平成5年(1993)9月7日	(71) 出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(31) 優先権主張番号	特願平4-271014	(72) 発明者	浦野 文良 埼玉県川越市大字的場1633 和光純薬工業株式会社東京研究所内
(32) 優先日	平4(1992)9月14日	(72) 発明者	根岸 孝明 埼玉県川越市大字的場1633 和光純薬工業株式会社東京研究所内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 平井 順二
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 微細パターン形成材料及びパターン形成方法

(57) 【要約】

【構成】 一般式 [ I ]

【化1】



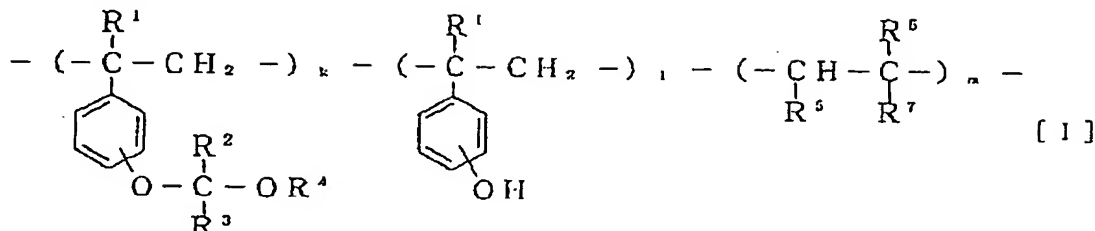
で示される重合体と、電子ビームの照射によって酸を発生する事ができる酸発生剤と、これ等を溶解可能な溶剤を含んで成る事を特徴とするレジスト材料とこれを用いた微細パターン形成方法。

【効果】 本発明のレジスト材料を電子線レジストとして使用する事により、高感度で、高解像度、且つ安定したパターン寸法を維持したポジ型のレジストパターンを形成を出来る。特に本発明に係る重合体は酸の存在下、極

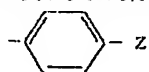
めて容易に脱離可能な保護基を有しているのが特徴であり、これに適当な酸発生剤を組み合わせる事により極めて高感度化を可能にし、スループットが向上する。又、アルカリ水溶液を現像液として用いる事が出来るので、現像時の膨潤もなく、環境上、人体上にも問題はなく、容易に微細パターンを形成する事が出来、超高密度集積回路の製造に大きな価値を有するものである。

## 【特許請求の範囲】

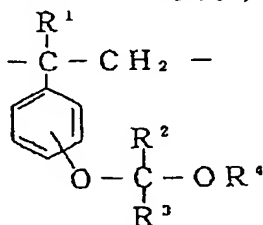
## 【請求項1】 一般式【I】



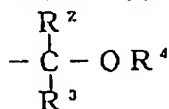
【式中、 $\text{R}^1$ は水素原子又はメチル基を表し、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ は夫々独立して水素原子又は炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基を表し（但し、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ が共に水素原子の場合は除く。）、又、 $\text{R}^2$ と $\text{R}^3$ で炭素数2～5のメチレン鎖を形成していても良く、 $\text{R}^4$ は炭素数1～10の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のハロアルキル



（但し、 $\text{Z}$ は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6の直鎖状又は分枝状のアルキル基、炭素数1～10の直鎖状、分枝状又は環状のアルコキシ基を表す。）を表し、又、 $\text{R}^6$ と $\text{R}^7$ は互いに結合して $-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-$ となっても良く、 $k$ と $l$ は夫々独立して自然数を表し（但し、 $0.1 \leq k/(k+1) \leq 0.9$ である。）、 $m$ は0又は自然数を表す（但し、 $m$ が自然数の場合、 $0.05 \leq m/(k+1+m) \leq 0.50$ である。）。】で示される重合



【式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ は前記と同じ。】で示されるモノマー単位が、下記一般式【IV】



【式中、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ は前記と同じ。】で示される官能基を有するp-及びm-ヒドロキシスチレン誘導体、p-及びm-ヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチレン誘導体から成る群より選ばれた一種以上のモノマーに起因するものである請求項1に記載のレジスト材料。

【請求項4】 モノマーがp-及びm-1-メトキシ-1-メチルエトキシスチレン、p-及びm-1-ベンジルオキシ-1-メチルエトキシスチレン、p-及びm-1-エトキシエトキシスチレン、p-及びm-1-メトキシエトキシスチレン、p-及びm-1-n-ブトキシエトキシスチレン、p-及びm-1-イソブ

## 【化1】

基、又はアラルキル基を表し、 $\text{R}^6$ は水素原子又はシアノ基を表し、 $\text{R}^6$ は水素原子又はメチル基を表し、 $\text{R}^7$ は水素原子、シアノ基、 $-\text{COOY}$ （但し、 $\text{Y}$ は炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基を表す。）又は下記一般式【II】

## 【化2】

【II】

体と、電子ビームの照射によって酸を発生する事ができる酸発生剤と、これ等を溶解可能な溶剤を含んで成る事の特徴とするレジスト材料。

【請求項2】 一般式【I】で示される重合体の $m$ が0である請求項1に記載のレジスト材料。

【請求項3】 一般式【I】で示される重合体の下記一般式【III】

## 【化3】

【III】

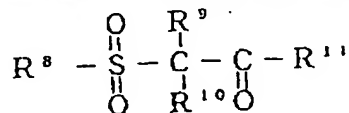
## 【化4】

【IV】

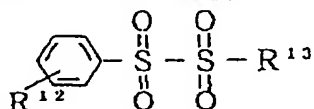
キシエトキシスチレン、p-及びm-1-（1,1-ジメチルエトキシ）-1-メチルエトキシスチレン、p-及びm-1-（1,1-ジメチルエトキシ）エトキシスチレン、p-及びm-1-（2-クロロエトキシ）エトキシスチレン、p-及びm-1-シクロヘキシルオキシエトキシスチレン、p-及びm-1-（2-エチルヘキシルオキシ）エトキシスチレン、p-及びm-1-エトキシ-1-メチルエトキシスチレン、p-及びm-1-n-プロポキシエトキシスチレン、p-及びm-1-エトキシプロポキシスチレン、p-及びm-1-メトキシブトキシスチレン、p-及びm-1-メトキシシクロヘキシルオキシスチレンから成る

群より選ばれた一種以上のモノマーである請求項 3 に記載のレジスト材料。

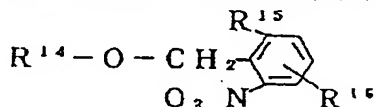
【請求項 5】 電子ビームの照射によって酸を発生する



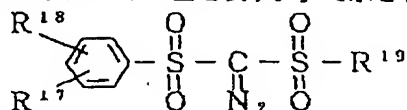
【式中、 $\text{R}^8$  はアルキル基、アラルキル基、トリフルオロメチル基、フェニル基、アルキル置換フェニル基、アルコキシ置換フェニル基、ハロゲン置換フェニル基を表し、 $\text{R}^9$  及び  $\text{R}^{10}$  は夫々独立して水素原子又はアルキル基を表し、 $\text{R}^{11}$  はアルキル基、フェニル基、アルキル置換フェニル基、アルコキシ置換フェニル基、ハロゲン置



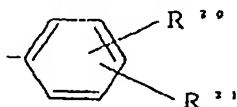
【式中、 $\text{R}^{12}$  は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基又はアルコキシ基を表し、 $\text{R}^{13}$  は炭素数 1 ~ 6 の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、フェニル基、アルキル置換フェニル基、ハロゲン置換フェニル基又はアルコキシ置換フェニル基を表す。】で示される化合物である、請



【式中、 $\text{R}^{14}$  はトリクロルアセチル基、p-トルエンシルホニル基、p-トリフルオロメチルベンゼンシルホニル基、メタンスルホニル基又はトリフルオロメタンスルホニル基を表し、 $\text{R}^{15}$  及び  $\text{R}^{16}$  は夫々独立して水素原子、ハロゲン原子又はニトロ基を表す。】で示される化合物



【式中、 $\text{R}^{17}$  及び  $\text{R}^{18}$  は夫々独立して水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数 1 ~ 6 の直鎖状又は分枝状のアルキル基を表し、 $\text{R}^{19}$  は炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分枝状又は



(但し、 $\text{R}^{20}$  及び  $\text{R}^{21}$  は夫々独立して水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数 1 ~ 6 の直鎖状又は分枝状のアルキル基を表す。)を表す。】で示される化合物である、請求項 1 に記載のレジスト材料。

事ができる酸発生剤が下記一般式 [V]

【化 5】

[ V ]

換フェニル基又はアルキルチオ置換フェニル基を表す。】で示される化合物である、請求項 1 に記載のレジスト材料。

【請求項 6】 電子ビームの照射によって酸を発生する事が出来る酸発生剤が下記一般式 [VI]

【化 6】

[ VI ]

求項 1 に記載のレジスト材料。

【請求項 7】 電子ビームの照射によって酸を発生する事が出来る酸発生剤が下記一般式 [VII]

【化 7】

[ VII ]

である、請求項 1 に記載のレジスト材料。

【請求項 8】 電子ビームの照射によって酸を発生する事が出来る酸発生剤が下記一般式 [VIII]

【化 8】

[ VIII ]

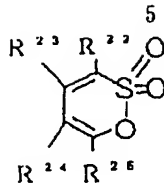
環状のアルキル基、又は下記一般式 [IX]

【化 9】

[ IX ]

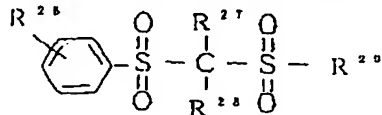
【請求項 9】 電子ビームの照射によって酸を発生する事が出来る酸発生剤が下記一般式 [X]

【化 10】



[X]

【式中、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ は夫々独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、炭素数1～10のハロアルキル基、炭素数2～10のアルコキシアルキル基、アラルキル基、フェニル基、置換フェニル基（置換基はハロゲン原子、炭素数1～10の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、又はシアノ基を表す。）を表



【式中、 $R^{26}$ は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、アルコキシ基を表し、 $R^{27}$ は水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を表し、 $R^{28}$ は炭素数1～3のアルキル基を表し、 $R^{29}$ は炭素数1～10の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、アラルキル基、フェニル基、置換フェニル基（置換基はハロゲン原子、炭素数1～10の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、又はアルコキシ基を表す。）を表す。】で示される化合物である、請求項1に記載のレジスト材料。

【請求項11】 (i) 請求項1に記載のレジスト材料を半導体基板上に塗布、加熱処理してレジスト膜を形成する工程と、 (ii) 電子ビームを照射する事によりパターンを描写した後、必要に応じて熱処理する工程と、 (iii) アルカリ水溶液を用いて現像を行う事によりポジ型のパターンを形成する工程と、 から成る微細パターン形成方法。

【請求項12】 (i) 半導体基板上に有機高分子溶液を塗布、加熱処理して下層膜を形成する工程と、 (ii) 前記下層膜上に無機中間膜を形成する工程と、 (iii) 前記中間膜上に、請求項1に記載のレジスト材料を塗布、加熱処理してレジスト膜を形成する工程と、 (iv) 電子ビームを照射する事によりパターンを描写した後、必要に応じて熱処理する工程と、 (v) アルカリ水溶液を用いて現像を行う事によりポジ型のパターンを形成する工程と、 (vi) 前記レジストパターンをマスクとして、前記中間膜をエッチングする工程と、 (vii) それにより得られたパターンをマスクとして、前記下層膜をエッチングする事によりパターンを形成する工程と、 から成る微細パターン形成方法。

【請求項13】 前記の有機高分子溶液がノボラック樹脂を主成分とする溶液である請求項12に記載の微細パターン形成方法。

【請求項14】 前記の無機中間膜が酸化珪素膜又はス

し、又、 $R^{22}$ と $R^{23}$ 、 $R^{23}$ と $R^{24}$ 、 $R^{24}$ と $R^{25}$ は夫々独立して、互いに結合して脂環、ヘテロ脂環、芳香環又はヘテロ芳香環を成していても良い。】で示される化合物である、請求項1に記載のレジスト材料。

【請求項10】 電子ビームの照射によって酸を発生する事が出来る酸発生剤が下記一般式 [X1]

[化11]

[X1]

ピン・オン・ガラスである請求項12に記載の微細パターン形成方法。

[0001]

【発明の詳細な説明】

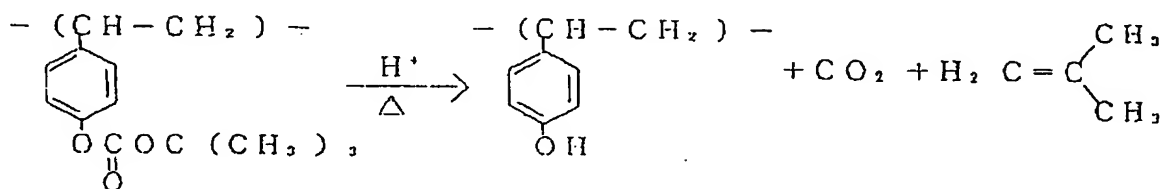
【産業上の利用分野】 本発明は、半導体素子や集積回路を電子ビームリソグラフィ技術を用いてパターン形成して製作する際に使用するレジスト材料並びに同材料を用いた微細パターン形成方法に関する。

[0002]

【従来の技術】 従来、IC及びLSI等の製造においては、紫外線を用いたフォトリソグラフィーによってパターン形成を行っているが、素子の微細化、ASICの製造等に伴い、電子ビームリソグラフィーが用いられるようになってきている。この電子ビームリソグラフィーによる微細パターン形成には電子線レジストは欠くことの出来ないものである。従来、ポジ型電子線レジストは、解像性が良いとされているポリメタクリル酸メチル(PMMA)を骨格としたものが主流であった。しかし、PMMAは感度が低い為、ポリ(メタクリル酸ヘキサフルオロプロチル)又はポリ(メタクリル酸2,2,2-トリクロルエチル)等の様に側鎖に電子吸引基を導入すること等により、主鎖切断を容易にする方法で高感度化がなされてきた。しかし、これ等PMMAを高感度化したレジストで、感度、解像度の両方を十分に満足するものはない。又、この様にして高感度化することは耐ドライエッチ性、耐熱性を犠牲にする事になり、ドライエッチング用のマスクとしては使用しにくく、その利用は限られている。又、この様なPMMAをベースとした一成分系ポリマーを使用したポジ型レジストを現像するには、有機溶剤を必要とし、現像時にレジスト膜が有機溶剤現像液中で膨潤する事がある為、パターンの分解能は低下し、場合によってはパターンがゆがみ、使用出来なくなる。更に、有機溶剤現像液は環境上、健康上有害であり、又、引火性の点でも望ましくない。

【0003】近年、化学増幅という概念を導入してポジ型電子線レジストの感度を高める開発が行われており、幾つかの報告がある（例えば、H. Ito等、SPIE Vol.1086 Advances in Resist Technology and Processing VI(1989) p.11; H. Shiraishi等、J. Vac. Sci. Technol. B9(6), p. 3343(1991); 特開平3-192361号公報；特開平4-155344号公報等）。これ等レジストは、電子ビームを照射した際に酸を発生する化合物（以下、酸発生剤と略記する。）と、この酸により酸触媒反応をおこす化合物を含む多成分系物質をポジ型電子線レジストとして用いるものである。電子ビームを照射した際に酸を発生する事が出来る酸発生剤としてはトリフェニルスルホニウム塩、ジフェニルヨードニウム塩、トリス（トリクロロメチ

[式 1]



【0005】上記の反応が進行してポリマーの保護基の分解反応が進む。即ち、電子ビーム描画を行う事によって、酸発生剤から酸が発生し、この酸によってアルカリ不溶性のポリマーはアルカリ可溶性となり、ポジ型のパターンを形成する事が出来る。このようなマトリックスポリマーと酸発生剤を含む多成分系物質を半導体基板上、又は、有機平坦化膜、無機中間膜上にレジストとして塗布し、電子ビーム照射、熱処理、有機アルカリ水溶液による現像によりパターン形成を行う方法が開発されている。しかし、これ等ポリマーは保護基の脱離が容易に進行せず、今後必要とされる  $0.2\mu\text{m}$  ルール以下の解像性能を持つポジ型レジストで十分な感度を持つものは、このような化学増幅系では開発されていない。又、これ等電子線レジストは共通して、発生した酸が強酸、且つ揮発性の高い酸である為、アミン等の雰囲気の影響を受け易くその結果、電子ビーム描画中又は描画から熱処理迄の間にパターン寸法が変化する問題がある。更に、エッチングマスクとして使用し、寸法シフト無く基板をエッチングする為には垂直な形状のレジストパターンが必要であるが、上記したポリマーと酸発生剤からは、良好な形状のレジストパターンは得られない。又、PMMA系のレジストでは前述した様に、現像時の膨潤、耐ドライエッチ性の不足という問題があり、 $0.2\mu\text{m}$  ルール以下の微細加工には適さない。

【0006】

ル) -s-トリアジン/トリエタノールアミン、スルホン酸エステル等が挙げられる。これ等の酸は、電子ビームが照射される事によって強酸、且つ揮発性の高いルイス酸又はスルホン酸を発生する。この様な酸によって反応するポリマーとして、例えばポリ (p-tert-ブトキシカルボニルオキシシチレン)、ポリ (p-テトラヒドロピラニルオキシシチレン)、ポリ (p-トリメチルシリルオキシシチレン) 等が挙げられる。これ等ポリマーは、例えば発生した酸によって下記【式1】の様な分解反応を起こす。

【 0 0 0 4 】

【式 1】

【発明が解決しようとする問題点】 このように、レジストに化学増幅を取り入れる事は感度を高め、有機現像液による膨潤や、人体、環境に与える影響をなくす事が出来、有効であるが、未だ感度、解像度を同時に満足するポジ型レジストは開発されていない。電子ビームリソグラフィでは感度の向上は、スループットの向上につながる為、レジストの感度向上は大きな課題である。又、ドライエッチング用のマスクとして使用する為には十分な耐ドライエッチ性も同時に満たす必要がある。更に電子ビーム描画中にパターン寸法が変化する大きな問題を抱えている。従って、これ等問題点を改善した実用的なポジ型電子線レジストが渴望されている現状にある。

【0007】

【発明の目的】本発明は、上記した如き状況に鑑みなされたもので、高感度、高解像度、高耐ドライエッチ性を有し、又、安定したパターン寸法を維持可能な化学増幅型ポジ型電子線レジスト及びこれを用いた微細パターン形成方法を提供する事を目的とする。

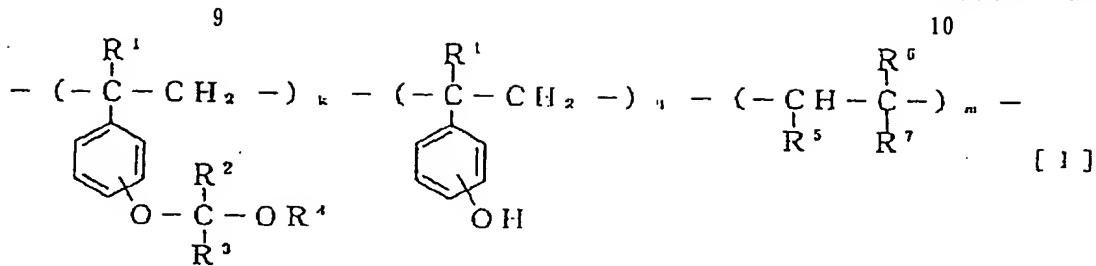
[ 0 0 0 8 ]

【発明の構成】上記目的を達成する為、本発明は下記の構成から成る。

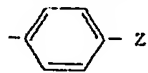
『(1) 下記一般式 [I]

[ 0 0 0 9 ]

【化 1 2】



【0010】〔式中、R<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基を表し、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は夫々独立して水素原子又は炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基を表し（但し、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>が共に水素原子の場合は除く。）〕、又、R<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>で炭素数2～5のメチレン鎖を形成していても良く、R<sup>4</sup>は炭素数1～10の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状の



ハロアルキル基、又はアラルキル基を表し、R<sup>6</sup>は水素原子又はシアノ基を表し、R<sup>6</sup>は水素原子又はメチル基を表し、R<sup>7</sup>は水素原子、シアノ基、 $\text{---COOY}$ （但し、Yは炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基を表す。）又は下記一般式〔II〕

【0011】

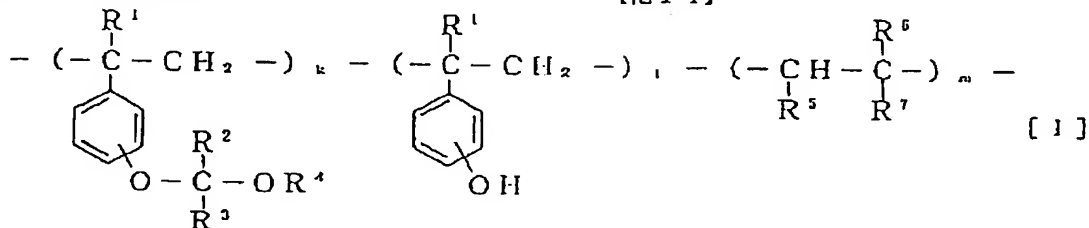
〔化13〕

〔II〕

【0012】（但し、Zは水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6の直鎖状又は分枝状のアルキル基、炭素数1～10の直鎖状、分枝状又は環状のアルコキシ基を表す。）を表し、又、R<sup>1</sup>とR<sup>1</sup>は互いに結合して $\text{---COO---COO---}$ となっても良く、kとlは夫々独立して自然数を表し〔但し、 $0.1 \leq k/(k+1) \leq 0.9$ である。〕、mは0又は自然数を表す〔但し、mが自然数の場合、 $0.05 \leq m/(k+1+m) \leq 0.50$ である。〕。〕で示される重合体と、電子ビームの照射によって酸を発生する事ができる酸発生剤と、これ等を溶解可能な溶剤を含んで成る事を特徴とするレジスト材料。

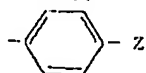
【0013】（2）（i）（1）に記載のレジスト材料を半導体基板上に塗布、加熱処理してレジスト膜を形成する工程と、（ii）電子ビームを照射する事によりパターンを描写した後、必要に応じて熱処理する工程と、

（iii）アルカリ水溶液を用いて現像を行う事によりポジ型のパターンを形成する工程と、から成る事を特徴とする微細パターン形成方法。



【0017】（式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、k、l及びmは前記の通り。）で示される重合体を樹脂成分とする化学増幅型レジストが該目的を達成し得る事を見出し、本発明を完成するに至った。

【0018】一般式〔I〕に於いて、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>で示さ



【0014】（3）（i）半導体基板上に有機高分子溶液を塗布、加熱処理して下層膜を形成する工程と、（ii）前記下層膜上に無機中間膜を形成する工程と、（iii）前記中間膜上に、（1）に記載のレジスト材料を塗布、加熱処理してレジスト膜を形成する工程と、（iv）電子ビームを照射する事によりパターンを描写した後、必要に応じて熱処理する工程と、（v）アルカリ水溶液を用いて現像を行う事によりポジ型のパターンを形成する工程と、（vi）前記のレジストパターンをマスクとして、前記中間膜をエッチングする工程と、（vii）それにより得られたパターンをマスクとして、前記下層膜をエッチングする事によりパターンを形成する工程と、から成る事を特徴とする微細パターン形成方法。』

【0015】即ち、本発明者等は上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、一般式〔I〕

【0016】

〔化14〕

れる炭素数1～6のアルキル基、R<sup>4</sup>で示される炭素数1～6のハロアルキル基のアルキル基、R<sup>7</sup>で示される $\text{---COOY}$ のY及び下記一般式〔II〕

【0019】

〔化15〕

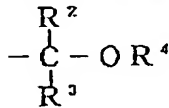
〔II〕

11

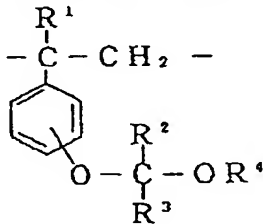
【0020】のZで示される炭素数1～6のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、ヘキシル基が挙げられる（直鎖状、分枝状又は環状の何れにても可）。R'で示される炭素数1



【0022】のZで示される炭素数1～10のアルコキシ基のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基が挙げられる（直鎖状、分枝状又は環状の何れにても可）。R'で示される炭素数1～6のハロアルキル基のハロゲンとしては、塩素、臭素、フッ素、ヨウ素が挙げられる。又、R'で示



【0025】（式中、R'、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は前記と同じ。）で示される官能基、即ちアルコキシアルキル基、ハロアルコキシアルキル基又はアラルキルオキシアルキ



【0027】（式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は前記と同じ。）で示されるモノマー単位を含んで成る点に最大の特徴を有する。特に一般式【IV】で示される官能基は既存のtert-ブトキシカルボニル基、tert-ブチル基、トリメチルシリル基や類似したテトラヒドロピラニル基等の官能基に比較して、アルコキシ基の電子供与性に起因して官能基部位の電子密度が高くなっている為、少量の酸により極めて容易に分解反応が進行する。従って、少ないドーズ量で化学増幅が進行するので従来のポジ型レジストに比して感度が高くなり、大幅な生産性向上が可能になる。又、解像度の向上及びパターン寸法維持の点で大幅に有利である。

【0028】一般式【III】で示されるモノマー単位は、具体的には一般式【IV】で示される官能基を有するp-又はm-ヒドロキシスチレン誘導体、p-又はm-ヒドロキシ-α-メチルスチレン誘導体等のモノマーに起因するものであるが、それ等のモノマーの具体例としては、例えばp-又はm-1-メトキシ-1-メチルエトキシスチレン、p-又はm-1-ベンジルオキシ-1-メチルエトキシスチレン、p-又はm-1-エトキシエトキシスチレン、p-又はm-1-メトキシエトキシスチレン、p-又はm-1-n-ブトキシエトキシスチレン、p-又はm-1-イソブトキシエトキシスチ

12

～10のアルキル基、R'の下記一般式【II】

【0021】

【化16】

【II】

されるアラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、メチルベンジル基、メチルフェネチル基、エチルベンジル基等が挙げられる。

【0023】本発明に係る一般式【I】で示される重合体は、酸で脱離し得る一般式【IV】

【0024】

【化17】

【IV】

ル基を有するモノマー単位、即ち、一般式【III】

【0026】

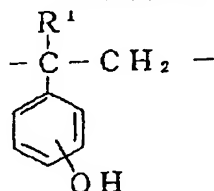
【化18】

【III】

レン、p-又はm-1-（1,1-ジメチルエトキシ）-1-メチルエトキシスチレン、p-又はm-1-（1,1-ジメチルエトキシ）エトキシスチレン、p-又はm-1-（2-クロロエトキシ）エトキシスチレン、p-又はm-1-シクロヘキシルオキシエトキシスチレン、p-又はm-1-（2-エチルヘキシルオキシ）エトキシスチレン、p-又はm-1-エトキシ-1-メチルエトキシスチレン、p-又はm-1-n-プロポキシエトキシスチレン、p-又はm-1-エトキシプロポキシスチレン、p-又はm-1-メトキシブトキシスチレン、p-又はm-1-メトキシシクロヘキシルオキシスチレン及びこれ等p-又はm-ヒドロキシスチレン誘導体と同様の保護基を有するp-又はm-ヒドロキシ-α-メチルスチレン誘導体が挙げられる。これらのモノマーは単独で用いても、二種以上適宜組合せて用いても良い。又、これ等のモノマー単位の中、特に一般式【III】に於いてR<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>が何れもアルキル基である、p-又はm-1-メトキシ-1-メチルエトキシスチレン、p-又はm-1-ベンジルオキシ-1-メチルエトキシスチレン、p-又はm-1-（1,1-ジメチルエトキシ）-1-メチルエトキシスチレン、p-又はm-1-エトキシ-1-メチルエトキシスチレン、p-又はm-1-メチル-1-n-プロポキシエトキシスチレン等は酸的作用により保護基が極めて脱離し易く、本発明の目的の一つである解像性能の向

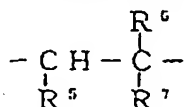
上により好ましい。

【0029】本発明に係る重合体は上記一般式【III】で示されるモノマー単位以外に、一般式【XII】



【XII】

【0031】(式中、 $R^1$ は前記と同じ。)で示されるモノマー単位と、要すれば一般式【XIII】



【0033】(式中、 $R^6$ 、 $R^6$ 及び $R^7$ は前記と同じ。)で示されるモノマー単位とを含んで成る共重合体である。一般式【XII】で示されるモノマー単位はフェノール性水酸基を有するモノマーに起因するものであるが、それ等のモノマーの具体例としてはp-又はm-ビニルフェノール、p-又はm-ヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチレンが挙げられる。これらのモノマーは単独で用いても、二種以上適宜組合せて用いても良い。

【0034】本発明に係る重合体の第三の成分である一般式【XIII】で示されるモノマー単位としては例えばアクリロニトリル、フマロニトリル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸 tert-ブチル、無水マレイン酸、p-tert-ブトキシスチレン、p-メチルスチレン、p-クロルスチレン、スチレン等のモノマー単位が挙げられる。これらのモノマーは単独で用いても、二種以上適宜組合せて用いても良い。

【0035】一般式【I】で示される本発明に係る重合体に於いて、上記一般式【III】で示されるモノマー単位と、一般式【XII】で示されるモノマー単位の構成比は通常1:9乃至9:1であり、何れの場合も本発明のレジスト材料として使用可能であるが重合体の耐熱性及び半導体基板との密着性を極めて良好にする2:8乃至7:3がより好ましい。

【0036】本発明に係る重合体の具体例としては例えばポリ(p-1-メトキシ-1-メチルエトキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン)、ポリ(p-1-ベンジルオキシ-1-メチルエトキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン)、ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン)、ポリ(p-1-メトキシエトキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン)、ポリ(p-1-n-ブトキシエトキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン)、ポリ(p-1-イソブトキシエトキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン)、ポリ[p-1-(1,1-ジメチルエトキシ)-1-メチルエトキシ

【0030】

【化19】

【0032】

【化20】

【XIII】

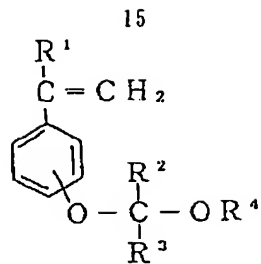
チレン-p-ヒドロキシスチレン]、ポリ[m-1-(2-クロルエトキシ)エトキシスチレン-m-ヒドロキシスチレン]、ポリ(p-1-シクロヘキシルオキシエトキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン)、ポリ[m-1-(2-エチルヘキシルオキシ)エトキシスチレン-m-ヒドロキシスチレン]、ポリ(p-1-メトキシ-1-メチルエトキシ- $\alpha$ -メチルスチレン-p-ヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチレン)、ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン-アクリロニトリル)、ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン-フマロニトリル)、ポリ(p-1-n-ブトキシエトキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン-メタクリル酸メチル)、ポリ(p-1-シクロヘキシル-1-エトキシエトキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン-メタクリル酸 tert-ブチル)、ポリ(p-1-メトキシシクロヘキシルオキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン)、ポリ(p-1-エトキシ-1-メチルエトキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン)、ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン-p-tert-ブトキシスチレン)、ポリ(p-1-メトキシエトキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン-p-メチルスチレン)、ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン-p-クロルスチレン)、ポリ[p-1-(2-クロルエトキシ)エトキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン-メタクリル酸 tert-ブチル]、ポリ[m-1-シクロヘキシルオキシエトキシスチレン-m-ヒドロキシスチレン-無水マレイン酸]等が挙げられるが、勿論これ等に限定されるものではない。本発明に係る重合体は、例えば下記a)~d)に示す4種の方法により容易に得る事が出来る。

【0037】a)方法-1

上記一般式【IV】で示される官能基を有する下記一般式【XIV】

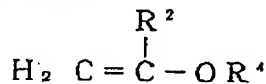
【0038】

【化21】



[XIV]

【0039】(R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は前記と同じ。)で示されるモノマー単位単独、又はこれと第3のモノマーとを、重合体製造法の常法に従い例えばベンゼン、トルエン、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等の有機溶剤中、ラジカル重合開始剤【例えば、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルワレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオン酸メチル)等のアゾ系重合開始剤や過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル等の過酸化物系重合開始剤等]の存在下、窒素又はアルゴン気流中、50～110℃で1～10時間重合反応させる。反応後は高分子取得法の常法に従って後処理を行って、上記一般式【III】で示されるモノマー単位から成るホモ重合体又は上記一般式【III】で示されるモノマー単位を含む共重合体を単離する。次いでこのホモ重合体又は共重合体をテトラヒドロフラン、アセトン、1,4-ジオキサン等の有機溶剤中、適当な酸【例えば、硫酸、リン酸、塩酸、臭化水素酸等のルイス酸やp-トルエンスルホン酸、マロン酸、シュウ酸等の有機酸等】と30～100℃で1～10時間反応させて上記一般式【IV】で示される官能基を任意の割合で脱離させる。反応後は高分子取得法の常法に従って後処理を行い、目的とする重合体を単離する。



【0043】(式中、R<sup>2</sup>及びR<sup>4</sup>は前記と同じ。)で示されるビニルエーテル化合物又はイソプロペニルエーテル化合物とを、テトラヒドロフラン、アセトン、1,4-ジオキサン、塩化メチレン、ジメトキシエタン等の有機溶剤中、適当な酸【例えば、硫酸、塩酸、p-トルエンスルホン酸、クロルスルホン酸・ピリジン塩、硫酸・ピリジン塩、p-トルエンスルホン酸・ピリジン塩等】の存在下、10～100℃で1～20時間反応させ、上記一般式【IV】で示される官能基を任意の割合で化学的に導入させ、次いで高分子取得法の常法に従って後処理を行い、目的とする重合体を単離する。

【0044】d) 方法-4  
市販のポリ(p-ヒドロキシスチレン)又は一般式【XI】で示されるモノマー単位を含む共重合体と、任意の量の上記一般式【XV】で示されるビニルエーテル化合物又はイソプロペニルエーテル化合物とを用いて方法-

【0040】b) 方法-2

上記一般式【XIV】で示されるモノマーとp-又はm-ヒドロキシスチレン、p-又はm-ヒドロキシ-α-メチルスチレンと、要すれば第3のモノマーとを、方法-1と同様の操作法により共重合させた後、高分子取得法の常法に従って後処理を行い、目的とする重合体を単離する。

【0041】c) 方法-3

市販のp-tert-ブトキシスチレン単独、又はこれと第3のモノマーとを、方法-1と同様の操作法により重合反応させて得たポリ(p-tert-ブトキシスチレン)又はp-tert-ブトキシスチレン単位を含む共重合体をテトラヒドロフラン、アセトン、1,4-ジオキサン等の有機溶剤中、適当な酸【例えば、硫酸、リン酸、塩酸、臭化水素酸等のルイス酸やp-トルエンスルホン酸、マロン酸、シュウ酸等の有機酸等】と30～110℃で1～20時間反応させて官能基であるtert-ブチル基を完全に、又は任意の割合で脱離させて得たポリ(p-ヒドロキシスチレン)、ポリ(p-tert-ブトキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン)又は一般式【XII】で示されるモノマー単位を含む共重合体と、任意の量の下記一般式【XV】

【0042】

【化22】

[XV]

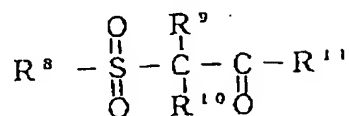
3と同様な操作法で反応させた後、高分子取得法の常法に従って後処理を行い、目的とする重合体を単離する。

【0045】本発明に係る重合体の平均分子量としてはレジスト材料として利用可能なものであれば特に限定することなく挙げられるが、好ましい範囲としては、ポリスチレンを標準とするGPC測定法により求めた重量平均分子量が通常1000～50000程度、より好ましくは3000～40000程度である。

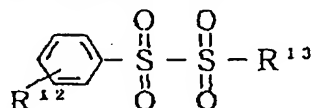
【0046】本発明で用いられる電子ビームの照射により酸を発生する酸発生剤としては、レジストパターン形成に悪影響を及ぼさないものであれば何れにても良いが、電子ビームの照射により、より効率良く酸を発生する事が出来る酸発生剤がより好ましいことは言うまでもない。本発明に於いて特に好ましい酸発生剤としては、例えば下記一般式【V】、一般式【VI】、一般式【VII】、一般式【VIII】、一般式【X】又は一般式【X

1] で表される化合物が挙げられる。

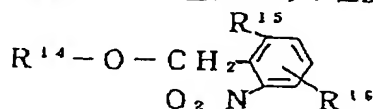
【 0 0 4 7 】



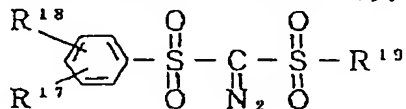
【 0 0 4 8 】 【式中、 $R^8$ はアルキル基、アラルキル基、トリフルオロメチル基、フェニル基、アルキル置換フェニル基、アルコキシ置換フェニル基、ハロゲン置換フェニル基を表し、 $R^9$ 及び $R^{10}$ は夫々独立して水素原子又はアルキル基を表し、 $R^{11}$ はアルキル基、フェニル



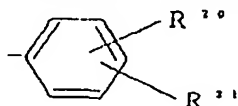
【 0 0 5 0 】 【式中、 $R^{12}$ は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基又はアルコキシ基を表し、 $R^{13}$ は炭素数 1 ～ 6 の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、フェニル基、アルキル置換フェニル基、ハロゲン置換フェニル基



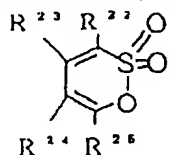
【 0 0 5 2 】 【式中、 $R^{14}$ はトリクロルアセチル基、p-トルエンスルホニル基、p-トリフルオロメチルベンゼンスルホニル基、メタンスルホニル基又はトリフルオロメタンスルホニル基を表し、 $R^{15}$ 及び $R^{16}$ は夫々独立して



【 0 0 5 4 】 【式中、 $R^{17}$ 及び $R^{18}$ は夫々独立して水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数 1 ～ 6 の直鎖状又は分枝状のアルキル基を表し、 $R^{19}$ は炭素数 1 ～ 10 の直鎖



【 0 0 5 6 】 (但し、 $R^{20}$ 及び $R^{21}$ は夫々独立して水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数 1 ～ 6 の直鎖状又は分枝状のアルキル基を表す。) を表す。]



【 0 0 5 8 】 【式中、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ は夫々独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 10 の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、炭素数 1 ～ 10 のハロアルキル基、炭素数 2 ～ 10 のアルコキシアルキル基、ア

【化 2 3】

【 V 】

基、アルキル置換フェニル基、アルコキシ置換フェニル基、ハロゲン置換フェニル基又はアルキルチオ置換フェニル基を表す。]

【 0 0 4 9 】

【化 2 4】

【 V I 】

又はアルコキシ置換フェニル基を表す。]

【 0 0 5 1 】

【化 2 5】

【 V I I 】

水素原子、ハロゲン原子又はニトロ基を表す。]

【 0 0 5 3 】

【化 2 6】

【 V I I I 】

状、分枝状又は環状のアルキル基、又は一般式 [IX]

【 0 0 5 5 】

【化 2 7】

【 I X 】

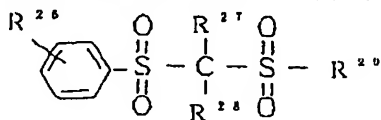
【 0 0 5 7 】

【化 2 8】

【 X 】

ラルキル基、フェニル基、置換フェニル基 (置換基はハロゲン原子、炭素数 1 ～ 10 の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基又はシアノ基を表す。) を表し、又、 $R^{22}$ と $R^{23}$ 、 $R^{23}$ と $R^{24}$ 、 $R^{24}$ と $R^{25}$

<sup>26</sup> は夫々独立して、互いに結合して脂環、ヘテロ脂環、芳香環又はヘテロ芳香環を成していても良い。]



【 0 0 5 9 】

【 化 2 9 】

[ X 1 ]

【 0 0 6 0 】 [ 式中、 $R^{26}$  は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 10 の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、アルコキシ基を表し、 $R^{27}$  は水素原子又は炭素数 1 ～ 3 のアルキル基を表し、 $R^{28}$  は炭素数 1 ～ 3 のアルキル基を表し、 $R^{29}$  は炭素数 1 ～ 10 の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、アラルキル基、フェニル基、置換フェニル基（置換基はハロゲン原子、炭素数 1 ～ 10 の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、又はアルコキシ基を表す。）を表す。]

【 0 0 6 1 】 本発明に於いて用いられる好ましい酸発生剤の具体例としては、例えば 2-メタンスルホニル-2-メチル- (4-メチルチオ) プロピオフェノン、2-メチル-2- (p-トルエンスルホニル) プロピオフェノン、2,4-ジメチル-2- (p-トルエンスルホニル) ペンタン-3-オン、2- (シクロヘキシルカルボニル) -2- (p-トルエンスルホニル) プロパン、ジフェニルジスルホン、ジ (p-トリル) ジスルホン、p-トリル フェニルジスルホン、ビス (p-トルエンスルホニル) ジアゾメタン、メチルスルホニル p-トルエンスルホニルジアゾメタン、ビス (2,4-ジメチルベンゼンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (p-クロルベンゼンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (p-tert-ブチルベンゼンスルホニル) ジアゾメタン、ビス-ベンゼンスルホニルジアゾメタン、p-トルエンスルホン酸 2-ニトロベンジル、p-トルエンスルホン酸 2,6-ジニトロベンジル、p-トリフルオロメチルベンゼンスルホン酸 2,4-ジニトロベンジル、4,6-ジメチル-1,2-オキサチン-2,2-ジオキシド、4,6-ジフェニル-1,2-オキサチン-2,2-ジオキシド、4-メチル-6-フェニル-1,2-オキサチン-2,2-ジオキシド、3-ブロム-4,6-ジメチル-1,2-オキサチン-2,2-ジオキシド、6- (4-ブロムフェニル) -1,2-オキサチン-2,2-ジオキシド、6-フェニル-1,2-オキサチン-2,2-ジオキシド、6- (4-トリル) -1,2-オキサチン-2,2-ジオキシド、3-フェニル-5,6,7,8-テトラヒドロ-2,1-ベンズオキサチン-1,1-ジオキシド、2,2-ビス-ベンゼンスルホニルプロパン、2,2-ビス (p-トルエンスルホニル) プロパン、2- (p-トルエンスルホニル) -2-メチルスルホニルプロパン、2- (p-トルエンスルホニル) -2-シクロヘキシルスルホニルプロパン、2-ベンゼンスルホニル-2- (1,1-ジメチルエチルスルホニル) プロパン、2- [ (1,1-ジメチルエチル) フェニルスルホニル] -2- (1-メチルエチルスルホニル) プロパン、2,2-ビス (p-トルエンスルホニル) ブタン等が挙げられるがこれ等に限定されるものではない。

【 0 0 6 2 】 又、上記以外の酸発生剤として従来から種々のトリフェニルスルホニウム塩、ジフェニルヨードニウム塩、ピロガロール トリス (メタンスルホネート)、又はトリス (トリクロロメチル) -s-トリアジン / トリエタノールアミン等が知られているがこれ等を化学増幅型レジスト材料の酸発生剤として使用した場合、電子ビームの照射により発生した酸 (ルイス酸) が強酸であり、且つ揮発性に富んでいる事に起因して、電子ビーム描画中又は描画後にレジスト膜表層から揮発したり、アミン等の雰囲気の影響を極めて受け易く、その結果、描画中又は描画から現像迄の時間経過に伴い、パターン形成で膜張り (T-shape) が発生したり、パターン形成寸法が大きく変化したり、又は全くパターンが形成出来ない等の問題があるので好ましくない。

【 0 0 6 3 】 本発明で用いられる溶剤としては、重合体と酸発生剤の両者を溶解可能なものであれば何れにても良いが、通常は成膜性が良いものがより好ましく用いられる。具体的にはメチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸 2-エトキシエチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、N-メチル-2-ピロリドン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、1,4-ジオキサン、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル等が挙げられるが、勿論これ等に限定されるものではない。又、本発明のレジスト材料は、通常上記の三成分 (重合体、酸発生剤、溶剤) を主たる構成成分とするが、必要に応じてフルオレノン誘導体、アントラセン誘導体、アクリジン化合物、ピレン誘導体等の染料や、ポリピロール、TCNQ 錯体等の導電性化合物、或は界面活性剤等を添加しても良い。

【 0 0 6 4 】 本発明に係るレジスト材料を用いてパターン形成を行うには、例えば以下の如く行えば良い。本発明に係る化合物を含むレジスト材料をシリコンウェハー等の基板の上に厚みが 0.5 ～ 2  $\mu\text{m}$  程度となるように回転塗布し、これをオープン中で 70 ～ 130 $^{\circ}\text{C}$ 、10 ～ 30 分間、若しくはホットプレート上で 70 ～ 130 $^{\circ}\text{C}$ 、1 ～ 2 分間プレバークする。次いで加速電圧 20 ～ 50 KeV、ドーズ量 0.1 ～ 100  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  の電子ビームで目的のパターンを描画した後、ホットプレート上で 70 ～ 150 $^{\circ}\text{C}$ 、1 ～ 2 分間バークする。これを更に、0.1 ～ 5 % テトラメチル

アンモニウムハイドロオキシド (TMAH) 水溶液等の現像液を用い、0.5～3分程度、浸漬(dip)法、パドル(puddle)法、スプレー法等の常法により現像すれば、基板上に目的のパターンが形成される。

【0065】又、基板上に先ず有機下層膜を形成し、次いでその上に無機中間膜を形成し、該中間膜上にレジストパターンを形成した後にパターンを転写することにより、電子ビームによる後方散乱の影響を避けることが出来る。この時、有機下層膜は通常 i 線、g 線用のレジスト材料に用いられている、例えばノボラック樹脂を主成分とするもの等を用いることで、半導体基板に対するエッチング耐性の強いパターンを得ることが出来る。更に無機中間膜を酸化珪素膜やスピン・オン・ガラスとすることにより膜形成が容易で、下層エッチング時の寸法シフトが小さく、正確にパターンを転写出来る。本発明に係る重合体と酸発生剤との、ポジ型レジスト材料に於ける混合比としては、重合体 1 重量に対して酸発生剤 0.01～0.3 重量、好ましくは 0.01～0.1 重量付近が挙げられる。又、本発明のレジスト材料中の溶剤の量としては、本発明に係る重合体と酸発生剤とを溶解した結果得られるポジ型レジスト材料を基板上に塗布する際に支障をきたさない量であれば特に限定されることなく挙げられるが、通常、重合体 1 重量に対して 1～20 重量、好ましくは 1.5～6 重量付近が挙げられる。

【0066】又、上記した如き各種パターン形成法に於いて用いられる現像液としては、レジスト材料に使用する重合体のアルカリ現像液に対する溶解性に応じて、未露光部は殆ど溶解させず、露光部は溶解させるような適当な濃度のアルカリ溶液を選択すれば良く、通常、0.01～20% の範囲から選択される。又、使用されるアルカリ溶液としては、例えば TMAH、コリン、トリエタノールアミン等の有機アミン類、例えば NaOH、KOH 等の無機アル

[ 式 2 ]

【0071】

[ 式 3 ]

【0072】

カリ類を含む溶液が挙げられる。

【0067】本発明に係る重合体は、上記した如く一般式 [IV] で示される官能基を有する一般式 [III] で示されるモノマー単位を含んで成ることに起因して、従来の同種目的で使用される重合体に比して、酸の存在下、より容易に官能基を脱離してアルカリ可溶性になり易い性質を有しており、そのため電子ビーム照射中や照射から加熱処理（バーク）迄の時間経過に対して安定したパターン寸法の維持が可能である。又、本発明に係る重合体は、一般式 [XII] で示されるヒドロキシスチレン単位を含んで成ることに起因して、耐熱性を有し、ドライエッチ耐性を有し、且つ基板との密着性にも優れている。尚、一般式 [I] に於いて R' 及び R' が共に水素原子（例えば、p-アルコキシメトキシスチレン）の場合には、当該レジスト材料がネガ型に作用するので本発明には適用不可である。

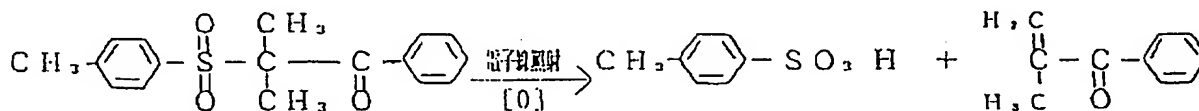
【0068】一般式 [V]、[VI]、[VII]、[VIII]、[X] 又は [XI] で示される酸発生剤を含んで成る本発明のレジスト材料は電子線照射はもとより、KrFエキシマレーザ光(248.4nm)露光やX線照射でも酸が発生し、化学増幅作用することが確認されている。従って、本発明のレジスト材料は化学増幅法を利用して低ドーズ量の電子線照射やKrFエキシマレーザ光等の遠紫外光露光或いはX線照射法によりパターン形成可能なレジスト材料である。

【0069】

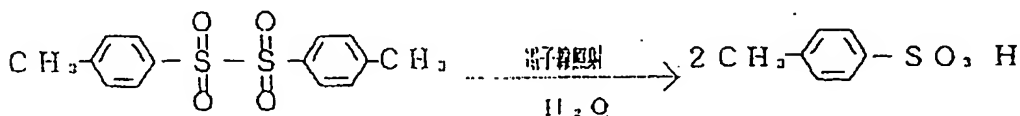
【作用】本発明の作用について具体例で説明すると、先ず、電子線照射された部位は例えば下記式 2、式 3、式 4、式 5、式 6 又は式 7 で示される反応に従って酸が発生する。

【0070】

[ 式 2 ]

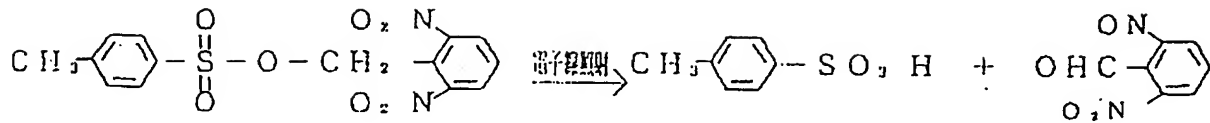


[ 式 3 ]



[ 式 4 ]

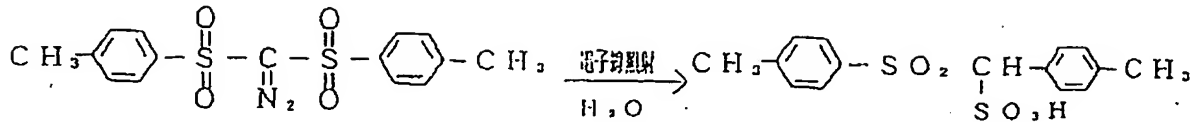
[ 式 4 ]



[ 0 0 7 3 ]

[ 式 5 ]

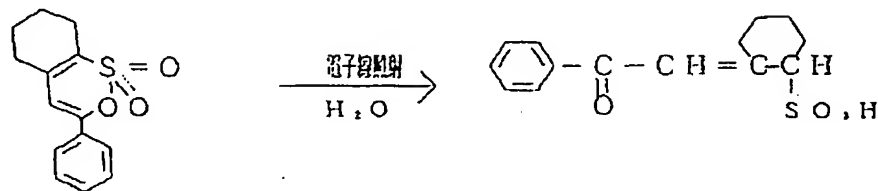
[ 式 5 ]



[ 0 0 7 4 ]

[ 式 6 ]

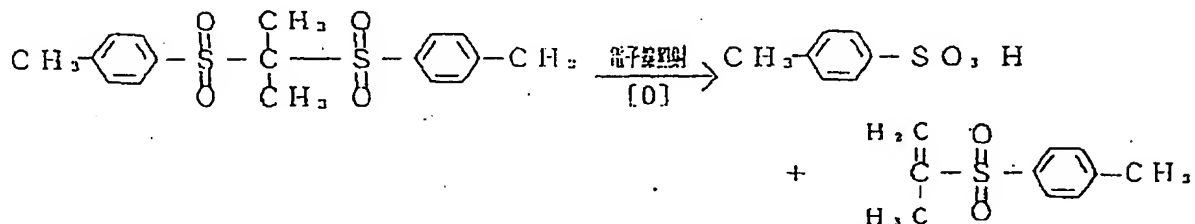
[ 式 6 ]



[ 0 0 7 5 ]

[ 式 7 ]

[ 式 7 ]



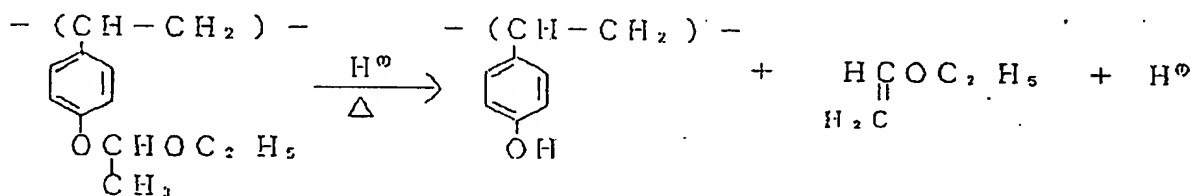
【 0 0 7 6 】 照射工程に続いて加熱処理すると下記式 8 の反応式に従って本発明に係る重合体の特定の官能基 (式 8 では、1-エトキシエトキシ基として例示。) が酸により化学変化を受けて水酸基となり、アルカリ可溶性

[ 式 8 ]

となって、現像の際、現像液に溶出してくる。

[ 0 0 7 7 ]

[ 式 8 ]



【 0 0 7 8 】 他方、未照射部は酸が発生しない為、加熱処理しても化学変化は起こらず、かえって基板との密着性強化の目的で用いた重合体の親水性基部位を酸発生剤がアルカリ現像液の浸潤から保護するような作用が発現する。このように本発明のレジスト材料を用いてパターン形成を行った場合には照射部位と未照射部位との間でアルカリ現像液に対して大きな溶解度差を生じ、しかも

未照射部位の重合体が基板に対して強い密着性を有している為、現像時に膜剥がれを引き起こさず、その結果、良好なコントラストを有したポジ型のパターンが形成される。又、前記式 8 で示されるように電子ビーム照射で発生した酸は触媒的に作用する為、電子ビーム照射は必要な酸を発生させるだけで良く、照射エネルギー量の低減が可能となる。又、現像液として有機アルカリ水溶液

を使用することが出来るので現像液の膨潤もなく、環境、人体に対しても害を与えない。以下に実施例、製造例、参考例及び比較例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれ等により何等制約を受けるものではない。

【 0 0 7 9 】 製造例 1. ポリ [p- (1-エトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン] の合成

【方法-1】

(1)p-ブロム- (1-エトキシエトキシ) ベンゼンの合成  
p-ブロムフェノール50 g (0.29モル)、エチルビニルエーテル41.7 g (0.58モル) 及びp-トルエンスルホン酸・ピリジン塩1.5 g を塩化メチレン300mlに溶解し、室温で6時間攪拌反応させた。次いで5%炭酸水素ナトリウム水溶液400mlを注入し、攪拌後、静置分液して有機層を分取、これを水洗 (300ml×3)、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を濾別後、溶剤留去し、残渣82 g を減圧蒸留してbp. 112 ~ 114 °C / 6 mmHg留分のp-ブロム- (1-エトキシエトキシ) ベンゼン71.1 g を微黄色油状物として得た。

<sup>1</sup>H NMR δ ppm (CDCl<sub>3</sub>): 1.20 (3H, t, J=7Hz, -CH<sub>2</sub> CH<sub>3</sub>), 1.49 (3H, d, J=5.1Hz, -OCHCH<sub>3</sub>), 3.47~3.83 (2H, m, -CH<sub>2</sub> CH<sub>3</sub>), 5.31~5.37 (1H, q, J=5.5Hz, -OCHCH<sub>3</sub>), 6.95 (2H, d, J=8.8Hz, 芳香環 2-H, 6-H), 7.32 (2H, d, J=8.8Hz, 芳香環 3-H, 5-H)。

IR (Neat) ν cm<sup>-1</sup>: 2970, 2930, 2890, 1595, 1490。

【 0 0 8 0 】 (2)p- (1-エトキシエトキシ) スチレンの合成

窒素気流中、乾燥テトラヒドロフラン30mlに金属マグネシウム (削り状) 3.7 g (0.15原子) を懸濁させ、これに上記(1)で得たp-ブロム- (1-エトキシエトキシ) ベンゼン35 g (0.14モル) の乾燥テトラヒドロフラン (150ml) 溶液を攪拌還流下、滴下し、更に1時間攪拌還流させた。次いで反応液を10°Cに冷却した後、ジクロロ

{1,2-ビス (ジフェニルホスフィノ) エタン} ニッケル 0.8 g を添加し、窒素気流下で臭化ビニル15.3 g (0.14モル) の乾燥テトラヒドロフラン (50ml) 溶液を20~30°Cで滴下し、更に室温で1時間攪拌した。反応液に塩化アンモニウム水溶液200mlを注入後、塩化メチレン200mlを注入し、攪拌、静置した。有機層を分取し、水洗 (200ml×2)、無水硫酸マグネシウムで乾燥、乾燥剤を濾別後、溶剤留去して得られた残渣30 g をtert-ブチルカタコール (重合禁止剤) を添加して減圧蒸留し、bp. 93 ~ 96°C / 1 mmHg留分のp- (1-エトキシエトキシ) スチレン21.5 g を無色油状物として得た。

<sup>1</sup>H NMR δ ppm (CDCl<sub>3</sub>): 1.20 (3H, t, J=7Hz, CH<sub>2</sub> CH<sub>3</sub>), 1.50 (3H, d, J=5.1Hz, -OCHCH<sub>3</sub>), 3.49~3.85 (2H, m, -CH<sub>2</sub> CH<sub>3</sub>), 5.13 (1H, d, J=10.6Hz, CH<sub>2</sub>=CH-), 5.35~5.41 (1H, q, J=5.5Hz, -OCHCH<sub>3</sub>), 5.62 (1H, d, J=17.6Hz, CH<sub>2</sub>=CH-), 6.66 (1H, dd, J=10.6Hz及び17.6Hz, CH<sub>2</sub>=CH-), 6.95 (2H, d, J=8.8Hz, 芳香環 3-H, 5-H), 7.33 (2H, d, J=8.8H

z, 芳香環 2-H, 6-H)。

IR (Neat) ν cm<sup>-1</sup>: 2970, 2930, 2890, 1635 (C=C), 1605, 1505。

元素分析値 (C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>)

理論値: C% 74.97 ; H% 8.39

実測値: C% 75.08 ; H% 8.33

【 0 0 8 1 】 (3)p- (1-エトキシエトキシ) スチレンの重合

上記(2)で得られたp- (1-エトキシエトキシ) スチレン 19.2 g に触媒量の2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルを添加してトルエン溶剤中、窒素気流下、80°Cで6時間重合反応させた。冷却後、反応液をメタノール1000ml中に攪拌下注入し、静置、デカントして得た粘稠油状物を更にメタノール500mlで2回洗浄した後、減圧濃縮して残渣のポリ [p- (1-エトキシエトキシ) スチレン] 16.3 g を微黄色粘稠油状物として得た。本品はGPC測定 (ポリスチレン標準) した結果、重量平均分子量 (Mw) 約10000、数平均分子量 (Mn) 約5500であった。

【 0 0 8 2 】 (4)ポリ [p- (1-エトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン] の合成

上記(3)で得たポリ [p- (1-エトキシエトキシ) スチレン] 15.5 g を1, 4-ジオキサン150mlに溶解し、シュウ酸 1.6 g を加えて攪拌還流を3時間行い、冷却後、反応液を水1000ml中に注入、攪拌晶析させ、析出晶を濾取、水洗、減圧乾燥してポリ [p- (1-エトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン] 12.0 g を白色粉末晶として得た。得られた重合体のp- (1-エトキシエトキシ) スチレン単位とp-ヒドロキシスチレン単位の構成比は<sup>1</sup>H NMR測定 (5.2~5.4ppmのメチン水素と6.2~6.8ppmの芳香環水素の積分比より算出) により約1:1であった。重量平均分子量約8500、Mw/Mn≒1.8 (GPC法: ポリスチレン標準)。

【 0 0 8 3 】 製造例 2. ポリ [p- (1-エトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン] の合成

【方法-2】製造例1の(2)で得たp- (1-エトキシエトキシ) スチレン9.6 g 及びp-ヒドロキシスチレン6.0 g を用いて製造例1の(3)と同様にして重合反応を行った後、反応液を石油エーテル1000ml中に注入、晶析させ、析出晶を濾取、洗浄、減圧乾燥してポリ [p- (1-エトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン] 12.8 g を白色粉末晶として得た。得られた共重合体のp- (1-エトキシエトキシ) スチレン単位とp-ヒドロキシスチレン単位の構成比は<sup>1</sup>H NMR測定より約1:1であった。重量平均分子量約9000、Mw/Mn≒2.0 (GPC法: ポリスチレン標準)。

【 0 0 8 4 】 製造例 3. ポリ [p- (1-エトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン] の合成

【方法-3】

(1)p-tert-ブトキシスチレンの重合

p-tert-ブトキシスチレン17.6 g に触媒量の2, 2'-アゾ

ビスイソブチロニトリルを添加してトルエン溶剤中、窒素気流下、80℃で6時間重合反応させた。反応液を冷却後、メタノール1000ml中に注入、晶析させ、析出晶を濾取、メタノール洗浄、減圧乾燥してポリ (p-tert-ブトキシスチレン) 15.5gを白色粉末晶として得た。重量平均分子量約10000 (GPC法: ポリスチレン標準)。

【0085】(2)ポリ (p-ヒドロキシスチレン) の合成  
上記(1)で得たポリ (p-tert-ブトキシスチレン) 15.0gを1,4-ジオキサンに溶解し、濃塩酸10mlを加えて4時間攪拌還流させた。冷却後、反応液を水1000ml中に注入、晶析させ、析出晶を濾取、水洗、減圧乾燥してポリ (p-ヒドロキシスチレン) 9.7gを白色粉末晶として得た。

【0086】(3)ポリ [p- (1-エトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン] の合成  
上記(2)で得たポリ (p-ヒドロキシスチレン) 4.0g及びエチルビニルエーテル 1.5gを1,4-ジオキサンとピリジンの混合液35mlに溶解し、これに触媒量のp-トルエンスルホン酸を添加して、室温で24時間攪拌反応させた。反応後、水1000ml中に反応液を注入、晶析させ、析出晶を濾取、水洗、減圧乾燥してポリ [p- (1-エトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン] 5.0gを白色粉末晶として得た。得られた重合体のp- (1-エトキシエトキシ) スチレン単位とp-ヒドロキシスチレン単位の構成比は<sup>1</sup>HNMR測定により約1:1であった。重量平均分子量約10000 (GPC法: ポリスチレン標準)。

【0087】製造例4. ポリ [p- (1-エトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン] の合成

【方法-4】ポリ (p-ヒドロキシスチレン) 【丸善石油化学(株)、重量平均分子量約10000、数平均分子量約5000: 商品名 マルカリンカーM】8.0g及びエチルビニルエーテル3.0gを1,4-ジオキサン70mlに溶解し、p-トルエンスルホン酸・ピリジン塩0.5gを添加して室温下、24時間攪拌反応させた。反応後、水中に反応液を注入し、攪拌晶析させ、析出晶を濾取、水洗、減圧乾燥してポリ [p- (1-エトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン] 10.0gを白色粉末晶として得た。得られた重合体のp- (1-エトキシエトキシ) スチレン単位とp-ヒドロキシスチレン単位の構成比は<sup>1</sup>HNMR測定より約1:1であった。重量平均分子量約11000 (GPC法: ポリスチレン標準)。

【0088】製造例5. ポリ [p- (1-エトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン] の合成  
上記製造例3の(2)で得たポリ (p-ヒドロキシスチレン) 4.0g及びエチルビニルエーテル1.5gをアセトンに溶解し、これに触媒量の硫酸・ピリジン塩を添加し、室温で12時間攪拌反応させた。次いで反応液を水1000ml中に注入、晶析させ、析出晶を濾取、水洗、減圧乾燥してポリ [p- (1-エトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン] 3.9gを白色粉末晶として得た。得られた

重合体のp- (1-エトキシエトキシ) スチレン単位とp-ヒドロキシスチレン単位の構成比は<sup>1</sup>HNMR測定より約35:65であった。重量平均分子量約10000 (GPC法: ポリスチレン標準)。

【0089】製造例6. ポリ [p- (1-メトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン] の合成

【方法-1】

(1)p-ブロム- (1-メトキシエトキシ) ベンゼンの合成  
p-ブロムフェノール17.3g (0.1モル) 及びメチルビニルエーテル14.0g (0.2モル) を用いて製造例1の(1)と同様にして反応及び後処理を行い、得られた粗油状物24g減圧蒸留しbp. 89 ~90℃/2mmHg留分のp-ブロム- (1-メトキシエトキシ) ベンゼン20.8gを微黄色油状物として得た。

<sup>1</sup>HNMR δ ppm (CDCl<sub>3</sub>): 1.46 (3H, d, J=5.4Hz, OCHCH<sub>3</sub>), 3.37 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 5.29 (1H, q, J=5.5Hz, OCHCH<sub>3</sub>), 6.86 (2H, d, J=8.8Hz, 芳香環 2-H, 6-H), 7.36 (2H, d, J=8.8Hz, 芳香環 3-H, 5-H)。

IR (Neat) ν cm<sup>-1</sup>: 3000, 2940, 2850, 1590, 1580, 1490。

【0090】(2)p- (1-メトキシエトキシ) スチレンの合成

上記(1)で得たp-ブロム- (1-メトキシエトキシ) ベンゼン11.6gを用いて、製造例1の(2)と同様にして反応及び後処理を行い、得られた粗油状物10.7gをp-tert-ブチルカテコール存在下で減圧蒸留し、bp. 86~87℃/3mmHg留分のp- (1-メトキシエトキシ) スチレン8.8gを無色油状物として得た。

<sup>1</sup>HNMR δ ppm (CDCl<sub>3</sub>): 1.46 (3H, d, J=5.5Hz, OCHCH<sub>3</sub>), 3.37 (3H, s, -CH<sub>3</sub>), 5.12 (1H, d, J=11Hz, CH<sub>2</sub>=CH-), 5.30 (1H, q, J=5.1Hz及び5.5Hz, OCHCH<sub>3</sub>), 5.60 (1H, d, J=17.6Hz, CH<sub>2</sub>=CH-), 6.64 (1H, dd, J=11Hz及びJ=17.6Hz, CH<sub>2</sub>=CH-), 6.95 (2H, d, J=8.8Hz, 芳香環3-H, 5-H), 7.32 (2H, d, J=8.8Hz, 芳香環 2-H, 6-H)。

IR (Neat) ν cm<sup>-1</sup>: 2980, 2920, 2820, 1620 (C=C), 1600, 1500。

元素分析値(C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>)

理論値: C% 74.13; H% 7.92

実測値: C% 74.41; H% 7.88

【0091】(3)p- (1-メトキシエトキシ) スチレンの重合

上記(2)で得たp- (1-メトキシエトキシ) スチレン8.0gを用いて、製造例1の(3)と同様にして反応及び後処理を行い、ポリ [p- (メトキシエトキシ) スチレン] 7.2gを微黄色粘稠油状物として得た。重量平均分子量約10000、数平均分子量約5000 (GPC法: ポリスチレン標準)。

【0092】(4)ポリ [p- (1-メトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン] の合成

上記(3)で得たポリ [p- (1-メトキシエトキシ) スチレン] 6.2gを用いて、製造例1の(4)と同様にして反応

及び後処理を行い、ポリ [p- (1-メトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシルスチレン] 3.0g を白色粉末晶として得た。得られた重合体の p- (1-メトキシエトキシ) スチレン単位と p-ヒドロキシルスチレン単位の構成比は<sup>1</sup>H NMR測定より約 45 : 55 であった。重量平均分子量 9000、 $M_w/M_n=1.8$  (GPC法 : ポリスチレン標準)。

【0093】製造例 7. ポリ [p- (1-メトキシ-1-メチルエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシルスチレン] の合成  
上記製造例 3 の (2) で得たポリ (p-ヒドロキシルスチレン) 4.0g 及び 2-メトキシ-1-プロペン 4.8g を 1,4-ジオキサンとピリジンの混合液 35ml に溶解し、これに触媒量のクロルスルホン酸を添加し、室温で 20 時間攪拌反応させた。反応後、反応液を製造例 2 の (2) と同様にして処理し、ポリ [p- (1-メトキシ-1-メチルエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシルスチレン] 4.1g を白色粉末晶として得た。得られた重合体の p- (1-メトキシ-1-メチルエトキシ) スチレン単位と p-ヒドロキシルスチレン単位の構成比は<sup>1</sup>H NMR測定より約 1 : 1 であった。重量平均分子量約 10000 (GPC法 : ポリスチレン標準)。

【0094】製造例 8. ポリ [p- (1-n-ブトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシルスチレン] の合成  
上記製造例 3 の (2) で得たポリ (p-ヒドロキシルスチレン) 4.8g 及び n-ブチルビニルエーテル 3.0g を 1,4-ジオキサンとピリジンの混合液 50ml に溶解させ、これに触媒量の硫酸を添加し、室温で 16 時間攪拌反応させた。反応後、反応液を製造例 2 の (3) と同様にして処理し、ポリ [p- (1-n-ブトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシルスチレン] 4.2g を白色粉末晶として得た。得られた重合体の p- (1-n-ブトキシエトキシ) スチレン単位と p-ヒドロキシルスチレン単位の構成比は<sup>1</sup>H NMR測定より 4 : 6 であった。重量平均分子量約 10000 (GPC法 : ポリスチレン標準)。

【0095】製造例 9. ポリ [p- (1-エトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシルスチレン-フマロニトリル] の合成

(1) ポリ (p-tert-ブトキシスチレン-フマロニトリル) の合成

p-tert-ブトキシスチレン 28.2g (0.16モル) 及びフマロニトリル 3.1g (0.04モル) を触媒量の 2,2'-アゾビス (2-メチルプロピオン酸メチル) の存在下、トルエン溶剤中、窒素気流下 90℃ で 2 時間重合反応させた。反応後、反応液をメタノール中に注入、晶析させ、析出晶を濾取、洗浄、乾燥してポリ (p-tert-ブトキシスチレン-フマロニトリル) 21.3g を白色粉末晶として得た。

【0096】(2) ポリ (p-ヒドロキシルスチレン-フマロニトリル) の合成

上記 (1) で得たポリ (p-tert-ブトキシスチレン-フマロニトリル) 20.0g を用いて、濃塩酸の代わりに p-トルエンスルホン酸を使用した以外は製造例 3 の (2) と同様にして反応及び後処理を行い、ポリ (p-ヒドロキシルスチ

レン-フマロニトリル) 10.6g を白色粉末晶として得た。重量平均分子量約 10000 (GPC法 : ポリスチレン標準)。

【0097】(3) ポリ [p- (1-エトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシルスチレン-フマロニトリル] の合成  
上記 (2) で得たポリ (p-ヒドロキシルスチレン-フマロニトリル) 9.0g 及びエチルビニルエーテル 3.0g を用いて、製造例 3 の (3) と同様にして反応及び後処理を行い、ポリ [p- (1-エトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシルスチレン-フマロニトリル] 8.8g を白色粉末晶として得た。得られた重合体の p- (1-エトキシエトキシ) スチレン単位と p-ヒドロキシルスチレン単位の構成比は<sup>1</sup>H NMR測定より約 4 : 6 であった。重量平均分子量約 11000 (GPC法 : ポリスチレン標準)。

【0098】製造例 10. ポリ [p- (1-エトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシルスチレン-メタクリル酸 tert-ブチル] の合成

(1) ポリ [p- (1-エトキシエトキシ) スチレン-メタクリル酸 tert-ブチル] の合成

製造例 1 の (2) で得た p- (1-エトキシエトキシ) スチレン 17.3g (0.09モル) 及びメタクリル酸 tert-ブチル 1.4g (0.01モル) に触媒量の 2,2'-アゾビス (2-メチルプロピオン酸メチル) を添加してトルエン溶剤中、窒素気流下 80℃ で 8 時間重合反応させた。反応液を冷却後、石油エーテル中に攪拌下注入し、静置、デカントして得た粗粘稠油状物をメタノール 500ml で 2 回洗浄した後、減圧濃縮してポリ [p- (1-エトキシエトキシ) スチレン-メタクリル酸 tert-ブチル] 15.5g を微黄色粘稠油状物として得た。重量平均分子量 約 12000 (GPC法 : ポリスチレン標準)。

【0099】(2) ポリ [p- (1-エトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシルスチレン-メタクリル酸 tert-ブチル] の合成

上記 (1) で得たポリ [p- (1-エトキシエトキシ) スチレン-メタクリル酸 tert-ブチル] 12.0g を 1,4-ジオキサンの溶剤中、p-トルエンスルホン酸 0.5g を加えて 80℃ で 30 分間攪拌反応させた。冷却後、反応液を水 1000ml 中に注入、攪拌晶析させ、析出晶を濾取、水洗、減圧乾燥してポリ [p- (1-エトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシルスチレン-メタクリル酸 tert-ブチル] 9.8g を白色粉末晶として得た。得られた重合体の p- (1-エトキシエトキシ) スチレン単位と p-ヒドロキシルスチレン単位の構成比は<sup>1</sup>H NMR測定より約 35 : 65 であった。重量平均分子量 約 11000 (GPC法 : ポリスチレン標準)。

【0100】製造例 11. ポリ [p- (1-エトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシルスチレン] の合成

(1) ポリ [p- (1-エトキシエトキシ) スチレン] の合成  
製造例 1 の (2) で得た p- (1-エトキシエトキシ) スチレン 19.2g に触媒量の 2,2'-アゾビス (2-メチルプロピオン酸メチル) を添加して 1,4-ジオキサン中、窒素気流

下、80℃で3時間次いで90℃で4時間重合反応させた。冷却後、反応液をメタノール水溶液1000ml中に注入し、静置、デカントして得た粘稠油状物を更にメタノール 500mlで2回洗浄した後、減圧濃縮して残渣のポリ [p-(1-エトキシエトキシ) スチレン] 18.5gを微黄色粘稠油状物として得た。重量平均分子量約 25000 (GPC法: ポリスチレン標準)。

【0101】(2)ポリ [p-(1-エトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシルスチレン] の合成

上記(1)で得たポリ [p-(1-エトキシエトキシ) スチレン] 16.5gを用いて製造例1の(4)と同様にして反応及び後処理を行い、ポリ [p-(1-エトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシルスチレン] 13.5gを白色粉末晶として得た。得られた重合体のp-(1-エトキシエトキシ) スチレン単位とp-ヒドロキシルスチレン単位の構成比は<sup>1</sup>H NMR測定より約35:65であった。重量平均分子量 約 22000 (GPC法: ポリスチレン標準)。

【0102】製造例12. ポリ [p-(1-エトキシエトキシ) スチレン-p-tert-ブトキシスチレン-p-ヒドロキシルスチレン] の合成

(1)ポリ (p-tert-ブトキシスチレン-p-ヒドロキシルスチレン) の合成

上記製造例3の(1)で得たポリ (p-tert-ブトキシスチレン) 20gを1,4-ジオキサンに溶解し、濃塩酸4mlを加えて2時間攪拌還流させた。冷却後、製造例3の(2)と同様にして処理してポリ (p-tert-ブトキシスチレン-p-ヒドロキシルスチレン) 12.0gを白色粉末晶として得た。得られた重合体のp-tert-ブトキシスチレン単位とp-ヒドロキシルスチレン単位の構成比は<sup>1</sup>H NMR測定より約1:9であった。

【0103】(2)ポリ [p-(1-エトキシエトキシ) スチレン-p-tert-ブトキシスチレン-p-ヒドロキシルスチレン] の合成

上記(1)で得たポリ (p-tert-ブトキシスチレン-p-ヒドロキシルスチレン) 6.3g及びエチルビニルエーテル1.0gを用いて製造例3の(3)と同様にして反応及び後処理を行い、ポリ [p-(1-エトキシエトキシ) スチレン-p-tert-ブトキシスチレン-p-ヒドロキシルスチレン] 4.6gを白色粉末晶として得た。得られた重合体のp-(1-エトキシエトキシ) スチレン単位とp-tert-ブトキシスチレン単位とp-ヒドロキシルスチレン単位の構成比は<sup>1</sup>H NMR測定より約25:10:65であった。重量平均分子量 約 10000 (GPC法: ポリスチレン標準)。

【0104】参考例1. ポリ (p-テトラヒドロピラニルオキシスチレン-p-ヒドロキシルスチレン) の合成

ポリ (p-ヒドロキシルスチレン) [丸善石油化学(株)、重量平均分子量約 10000、数平均分子量約5000: 商品名 マルカリンカー-M] 9.0gをジメトキシエタン100mlに溶解し、次いで3,4-ジヒドロ-2H-ピラン12.6g及び硫酸0.5mlを加え30~40℃で15時間攪拌した。反応後、反応液

を減圧濃縮し、残渣を炭酸ナトリウムで中和し、水1000ml中に注入、晶析させ、析出晶を濾取、水洗、減圧乾燥してポリ (p-テトラヒドロピラニルオキシスチレン-p-ヒドロキシルスチレン) 11.0gを白色粉末晶として得た。得られた重合体のp-テトラヒドロピラニルオキシスチレン単位とp-ヒドロキシルスチレン単位の構成比は<sup>1</sup>H NMR測定より約3:7であった。重量平均分子量約 10000 (GPC法: ポリスチレン標準)。

【0105】参考例2. ポリ (p-tert-ブトキシスチレン-p-ヒドロキシルスチレン) の合成  
 10 耐圧容器にポリ (p-ヒドロキシルスチレン) [丸善石油化学(株)、重量平均分子量約 10000、数平均分子量約5000: 商品名 マルカリンカー-M] 4.0g及びジメトキシエタン70mlを入れ、これにイソブチレン60g及び硫酸 0.3gを-60℃以下で加えた後、45℃で1時間、次いで室温で22時間攪拌反応させた。反応後、反応液を濃縮し、残渣を炭酸ナトリウムで中和し、水1000ml中に注入、晶析させ、析出晶を濾取、水洗、減圧乾燥して ポリ (p-tert-ブトキシスチレン-p-ヒドロキシルスチレン) 4.1gを白色粉末晶として得た。得られた重合体のp-tert-ブトキシスチレン単位とp-ヒドロキシルスチレン単位の構成比は<sup>1</sup>H NMR測定より約1:1であった。重量平均分子量約 10000 (GPC法: ポリスチレン標準)。

【0106】参考例3. ポリ (p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン-p-ヒドロキシルスチレン) の合成  
 (1)米国特許第 4,491,628号 (1985年) に記載の方法に従って得られたp-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン22g (0.1 モル) を用いて2,2'-アゾビス (2,4-ジメチルワレロニトリル) 触媒存在下、トルエン中窒素気  
 30 流下、90℃で4時間重合反応させた。反応液を冷却後、メタノール中に注入、晶析させ、析出晶を濾取、メタノール洗、減圧乾燥してポリ (p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン) 15.2gを白色粉末晶として得た。重量平均分子量約 12000 (GPC法: ポリスチレン標準)。

【0107】(2)上記(1)で得たポリ (p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン) 7.0gを1,4-ジオキサンに溶解し、濃塩酸5mlを加えて1.5時間攪拌還流させた。冷却後、反応液を水1000ml中に注入、晶析させ、析出晶を濾取、水洗、減圧乾燥してポリ (p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン-p-ヒドロキシルスチレン) 4.8gを白色粉末晶として得た。得られた重合体のp-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン単位とp-ヒドロキシルスチレン単位の構成比は<sup>1</sup>H NMR測定より約1:1であった。重量平均分子量約9500 (GPC法: ポリスチレン標準)。

【0108】参考例4. 2-(シクロヘキシルカルボニル)-2-(p-トルエンシルボニル) プロパンの合成

(1)金属マグネシウム (削り状) 23.9g (0.98原子) をエチルエーテルに懸濁させ、これに攪拌還流下ブロムシ

クロヘキサン160 g (0.98モル) を滴下し、次いで1時間攪拌還流させた。冷却後、得られたグリニャール試薬をイソ酪酸クロライド95 g (0.89モル) のエチルエーテル溶液に-5~0℃で滴下し、同温度で3時間攪拌反応させた後、室温で一夜放置した。反応液を水中に注入し、分離したエーテル層を分取し、水洗、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を濾別後、溶剤を留去し、残渣を減圧蒸留してbp. 95~100℃/20mmHg留分の1-シクロヘキシル-2-メチル-1-プロパノン50 gを微黄色油状物として得た。

<sup>1</sup>HNMR δ ppm (CDCl<sub>3</sub>) : 1.06 (6H, d, CH<sub>3</sub> × 2), 1.12~1.87 (10H, m, シクロヘキサン環 CH<sub>2</sub> × 5), 2.51 (1H, m, シクロヘキサン環CH), 2.76 (1H, m, CH)。

IR (Neat) ν cm<sup>-1</sup> : 1710 (C=O)。

【0109】(2)上記(1)で得た1-シクロヘキシル-2-メチル-1-プロパノン47.6 g (0.31モル) に塩化スルフリル42 g (0.31モル) を25~35℃で滴下した後、50℃で3.5時間攪拌反応させた。反応液を濃縮後、減圧蒸留してbp. 99~100℃/18mmHg留分の2-クロール-1-シクロヘキシル-2-メチル-1-プロパノン30.1 gを黄色油状物として得た。

<sup>1</sup>HNMR δ ppm (CDCl<sub>3</sub>) : 1.18~1.87 (16H, m, CH<sub>2</sub> × 2及びシクロヘキサン環CH<sub>2</sub> × 5), 3.13 (1H, m, シクロヘキサン環CH)。

【0110】(3)上記(2)で得た2-クロール-1-シクロヘキシル-2-メチル-1-プロパノン30.0 g (0.16モル) のジメチルスルホキシド (DMSO) 溶液にp-トルエンスルフィン酸ナトリウム30.0 g (0.17モル) を加え、60℃で20時間攪拌反応させた。反応液を冷水中に注入し、0~5℃で1時間攪拌した後、析出晶を濾取、水洗、乾燥して粗結晶18 gを得た。これをn-ヘキサン-ベンゼン混液から再結晶して2-(シクロヘキシルカルボニル)-2-(p-トルエンスルホニル) プロパン13.5 gを白色針状晶として得た。mp. 123~123.5℃。

<sup>1</sup>HNMR δ ppm (CDCl<sub>3</sub>) : 1.19~1.91 (16H, m, CH<sub>2</sub> × 2及びシクロヘキサン環CH<sub>2</sub> × 5), 2.45 (3H, s, Ph-CH<sub>3</sub>), 3.25 (1H, m, シクロヘキサン環CH), 7.33 (2H, d, J=8Hz, 芳香環 3-H, 5-H), 7.65 (2H, d, J=8Hz, 芳香環 2-H, 6-H)。

IR (KBr) ν cm<sup>-1</sup> : 1705 (C=O), 1310。

【0111】参考例5. 2-メチル-2-(p-トルエンスルホニル) プロピオフェノンの合成

イソブチロフェノン29.6 g (0.2モル) を用いて、製造例4の(2)及び(3)と同様にして反応及び後処理を行い、粗結晶をメタノールから再結晶して2-メチル-2-(p-トルエンスルホニル) プロピオフェノン21.2 gを白色針状晶として得た。mp. 64~64.5℃。

<sup>1</sup>HNMR δ ppm (CDCl<sub>3</sub>) : 1.70 (6H, s, CH<sub>3</sub> × 2), 2.45 (3H, s, Ph-CH<sub>3</sub>), 7.32 (2H, d, J=7Hz, p-メチルベンゼン環 3-H, 5-H), 7.44 (2H, t, J=7Hz, 芳香環 3-H, 5-H), 7.54 (1H, t, J=7Hz, 芳香環 4-H), 7.67 (2H, d, J=7Hz, p-メチル

ベンゼン環 2-H, 6-H), 7.95 (2H, d, J=7Hz, 芳香環 2-H, 6-H)。

IR (KBr) ν cm<sup>-1</sup> : 1680, 1303, 1290。

【0112】参考例6. 2,4-ジメチル-2-(p-トルエンスルホニル) ペンタン-3-オンの合成

ジイソプロピルケトン22.8 g (0.2モル) を用いて、製造例4の(2)及び(3)と同様にして反応及び後処理を行い、粗結晶をn-ヘキサン-ベンゼン混液から再結晶して2,4-ジメチル-2-(p-トルエンスルホニル) ペンタン-3-オン16.5 gを白色鱗片状晶として得た。mp. 76~79℃。

<sup>1</sup>HNMR δ ppm (CDCl<sub>3</sub>) : 1.15 (6H, d, CH<sub>3</sub> × 2), 1.55 (6H, s, CH<sub>3</sub> × 2), 2.45 (3H, s, Ph-CH<sub>3</sub>), 3.54 (1H, m, J=7Hz, CH), 7.34 (2H, d, J=8Hz, 芳香環 3-H, 5-H), 7.65 (2H, d, J=8Hz, 芳香環 2-H, 6-H)。

IR (KBr) ν cm<sup>-1</sup> : 1715 (C=O), 1305, 1290。

【0113】参考例7. メチルスルホニル p-トルエンスルホニルジアゾメタンの合成

(1)アジ化ナトリウム22.5 g (0.35モル) を少量の水に溶解させた後、90%含水エタノール130mlで希釈した。

20 次いで10~25℃でp-トルエンスルホニルクロライド60 g

(0.32モル) を溶解させたエタノール溶液を滴下し、室温下2.5時間攪拌反応させた。次いで反応液を減圧濃縮し、残渣油状物を数回水洗した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を濾別し、p-トルエンスルホニルアジド50.7 gを無色油状物として得た。

<sup>1</sup>HNMR δ ppm (CDCl<sub>3</sub>) : 2.43 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 7.24 (2H, d, J=8 Hz, 芳香環 3-H, 5-H), 7.67 (2H, d, J=8Hz, 芳香環 2-H, 6-H)。

IR (Neat) ν cm<sup>-1</sup> : 2120 (N<sub>3</sub>)。

30 【0114】(2)メチルチオメチル p-トリルスルホン

6.0 g (0.03モル) をメタノール40ml及び水40ml中に溶解し、タングステン酸ナトリウム60mgを添加した後、30%過酸化水素水 6.8 g (0.06モル) を45~50℃で滴下し、次いで攪拌還流下10時間反応させた。室温下一夜放置後、水 400ml中に反応液を注入し、析出晶を濾取、水洗、乾燥し、得られた粗結晶7.2 gをエタノールから再結晶してメチルスルホニルp-トルエンスルホニルメタン 6.1 gを白色針状晶として得た。mp. 163.5~165℃。

<sup>1</sup>HNMR δ ppm (CDCl<sub>3</sub>) : 2.48 (3H, s, Ph-CH<sub>3</sub>), 3.28 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 4.56 (2H, s, CH<sub>2</sub>), 7.40 (2H, d, J=8Hz, 芳香環 3-H, 5-H), 7.87 (2H, d, J=8Hz, 芳香環 2-H, 6-H)。

【0115】(3)水酸化ナトリウム0.84 gを60%含水エタノール50mlに溶解し、これに上記(2)で得たメチルスルホニル p-トルエンスルホニルメタン 5.0 g (0.02モル) を添加した。次いで上記(1)で得たp-トルエンスルホニルアジド 4.0 g (0.02モル) のエタノール (5ml) 溶液を0~5℃で滴下、次いで同温度で4時間攪拌反応させた。反応後、析出晶を濾取、冷メタノール洗浄、乾燥して得た粗晶3 gをエタノールから再結晶してメチルスルホニル p-トルエンスルホニルジアゾメタン2.2 g

を微黄色鱗片状晶として得た。 mp. 107.5~109 °C。

$^1\text{H NMR}$   $\delta$  ppm ( $\text{CDCl}_3$ ) : 2.46 (3H, s,  $\text{Ph-CH}_3$ ), 3.42 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ), 7.38 (2H, d,  $J=8\text{Hz}$ , 芳香環 3-H, 5-H), 7.87 (2H, d,  $J=8\text{Hz}$ , 芳香環 2-H, 6-H)。

IR (KBr)  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  : 2120 ( $\text{CN}_2$ ), 1350, 1330 。

【 0 1 1 6 】 参考例 8. ビス (p-トルエンスルホニル) ジアゾメタンの合成

(1) p-チオクレゾール 20 g (0.16 モル) に水酸化カリウム 10.7 g (0.16 モル) をエタノール (60 ml) 及び水 (15 ml) に溶解させた溶液を室温下滴下し、室温で 15 分間攪拌反応させた。次いで塩化メチレン 13.7 g (0.16 モル) を注入し、 $50 \pm 5^\circ\text{C}$  で 4 時間攪拌反応させた。室温で一晩放置後、反応液にエタノール 30 ml 及び水 30 ml を注入、希釈し、タングステン酸ナトリウム 600 mg を添加した後、30% 過酸化水素水 75 g を  $45 \sim 60^\circ\text{C}$  で滴下、更に  $50 \sim 60^\circ\text{C}$  で 9 時間攪拌反応させた。反応後、冷水 1200 ml を注入し、析出晶を濾取、水洗、乾燥して得た粗結晶 26 g をエタノールから再結晶してビス (p-トルエンスルホニル) メタン 19.8 g を白色結晶として得た。 mp.  $126 \sim 128^\circ\text{C}$ 。

$^1\text{H NMR}$   $\delta$  ppm ( $\text{CDCl}_3$ ) : 2.47 (6H, s,  $\text{CH}_3 \times 2$ ), 4.69 (2H, s,  $\text{CH}_2$ ), 7.37 (4H, d,  $J=8\text{Hz}$ , 芳香環 3-H, 5-H), 7.83 (4H, d,  $J=8\text{Hz}$ , 芳香環 2-H, 6-H)。

IR (KBr)  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  : 1310 ( $\text{SO}_2$ ) 。

【 0 1 1 7 】 (2) 上記 (1) で得たビス (p-トルエンスルホニル) メタン 10.0 g (0.03 モル) と参考例 7 の (1) で得た p-トルエンスルホニルアジド 7.3 g (0.037 モル) を用いて参考例 7 の (3) と同様にして反応及び後処理を行い、得られた粗結晶 5 g をエタノールから再結晶してビス (p-トルエンスルホニル) ジアゾメタン 3.5 g を淡黄色鱗片状晶として得た。 mp.  $121.5 \sim 123^\circ\text{C}$ 。

$^1\text{H NMR}$   $\delta$  ppm ( $\text{CDCl}_3$ ) : 2.46 (6H, s,  $\text{CH}_3 \times 2$ ), 7.36 (4H, d,  $J=8\text{Hz}$ , 芳香環 3-H, 5-H), 7.87 (4H, d,  $J=8\text{Hz}$ , 芳香環 2-H, 6-H)。

IR (KBr)  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  : 2110 ( $\text{CN}_2$ ), 1345 。

【 0 1 1 8 】 参考例 9. ビス (2,4-ジメチルベンゼンスルホニル) ジアゾメタンの合成

(1) 2,4-ジメチルチオフェノール 10 g (0.07 モル) を用いて参考例 8 の (1) と同様にして反応及び後処理を行い、得られた粗結晶 11 g をエタノール/酢酸エチル混液から再結晶してビス (2,4-ジメチルベンゼンスルホニル) メタン 6.1 g を白色結晶として得た。

$^1\text{H NMR}$   $\delta$  ppm ( $\text{CDCl}_3$ ) : 2.39 (6H, s, p- $\text{Ph-CH}_3 \times 2$ ), 2.60 (6H, s, o- $\text{Ph-CH}_3 \times 2$ ), 4.73 (2H, s,  $\text{CH}_2$ ), 7.11~7.17 (4H, m, (芳香環 3-H, 5-H)  $\times 2$ ), 7.77 (2H, d,  $J=8\text{Hz}$ , (芳香環 6-H)  $\times 2$ )。

【 0 1 1 9 】 (2) 上記 (1) で得たビス (2,4-ジメチルベンゼンスルホニル) メタン 5 g (0.014 モル) と参考例 7 の (1) で得た p-トルエンスルホニルアジド 2.8 g (0.014 モル) を用いて参考例 7 の (3) と同様にして反応及び

後処理を行い、得られた粗結晶 5.2 g をエタノールから再結晶してビス (2,4-ジメチルベンゼンスルホニル) ジアゾメタン 3.3 g を淡黄色鱗片状晶として得た。 mp.  $135 \sim 136^\circ\text{C}$ 。

$^1\text{H NMR}$   $\delta$  ppm ( $\text{CDCl}_3$ ) : 2.39 (6H, s, p- $\text{Ph-CH}_3 \times 2$ ), 2.56 (6H, s, o- $\text{Ph-CH}_3 \times 2$ ), 7.09~7.15 (4H, m, (芳香環 3-H, 5-H)  $\times 2$ ), 7.79 (2H, d,  $J=8\text{Hz}$ , (芳香環 6-H)  $\times 2$ )。

IR (KBr)  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  : 2140 ( $\text{CN}_2$ ) ; 1340 ( $\text{SO}_2$ ) 。

【 0 1 2 0 】 参考例 10. ジフェニルジスルホンの合成  
5% 希塩酸 260 ml 中にベンゼンスルフィン酸ナトリウム・2水和物 100 g (0.50 モル) を室温で少量ずつ添加し、室温で 30 分間攪拌した後、析出物を濾別した。濾液にトリエチルアミン 42.6 g (0.42 モル) と水 85 ml の混液を  $5^\circ\text{C}$  以下で滴下し、次いでベンゼンスルホニルクロライド 88.3 g (0.42 モル) を  $0 \sim 5^\circ\text{C}$  で滴下、同温度で 30 分間攪拌反応させた。反応後、析出晶を濾取し、水洗して粗結晶 38 g (Wet) を得た。粗結晶 (Wet) をベンゼンから再結晶してジフェニルジスルホン 7.2 g を白色プリズム晶として得た。 mp.  $188.5 \sim 190.0^\circ\text{C}$ 。

$^1\text{H NMR}$   $\delta$  ppm ( $\text{CDCl}_3$ ) : 7.65~8.05 (10H, m, 芳香環)。

IR (KBr)  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  : 1580, 1440, 1340, 1330, 1300 。

【 0 1 2 1 】 参考例 11. p-トリル フェニルジスルホンの合成

ベンゼンスルフィン酸ナトリウム・2水和物の代わりに p-トルエンスルフィン酸ナトリウムを用いて参考例 10 と同様にして反応及び後処理を行い、得られた粗結晶をベンゼンから再結晶して p-トリル フェニルジスルホン 9.5 g を白色プリズム晶として得た。 mp.  $153.5 \sim 154.5^\circ\text{C}$ 。

$^1\text{H NMR}$   $\delta$  ppm ( $\text{CDCl}_3$ ) : 2.51 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ), 7.43 (2H, d,  $J=8\text{Hz}$ , トリル環 2-H, 6-H), 7.55~7.98 (7H, m, トリル環 3-H, 5-H 及びフェニル環)。

IR (KBr)  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  : 1595, 1450, 1348 。

【 0 1 2 2 】 参考例 12. 3-フェニル-5,6,7,8-テトラヒドロ-2,1-ベンズオキサチン-1,1-ジオキシドの合成

(1) 2- (シクロヘキセン-1-イル) -1-フェニルエテノンの合成

ナトリウムエトキシド 41 g をエタノール 1000 ml に溶解し、 $0 \sim 5^\circ\text{C}$  でアセトフェノン 72 g (0.6 モル) とシクロヘキサノン 59 g (0.6 モル) の混液に加え、同温度で 8 時間、次いで  $15 \sim 20^\circ\text{C}$  で 9 時間攪拌反応させた。反応液を減圧濃縮した後、残渣を濃塩酸 60 ml と冷水 3500 ml から成る溶液中に注入し、酢酸エチル 1000 ml で 2 回抽出した。有機層を水洗、無水  $\text{MgSO}_4$  で乾燥、溶剤留去して得た残渣 98 g を減圧蒸留して、bp.  $130 \sim 140^\circ\text{C} / 4\text{ mmHg}$  留分の 2- (シクロヘキセン-1-イル) -1-フェニルエテノン 15.6 g を黄色粘稠油状物として得た。

$^1\text{H NMR}$   $\delta$  ppm ( $\text{CDCl}_3$ ) : 1.36~2.54 (8H, m, シクロヘキセン環  $\text{CH}_2 \times 4$ ), 3.13 (2H, s,  $-\text{CH}_2-$ ), 5.57 (1H, s, シクロヘ

キセン環-CH=), 7.38~7.62 (3H, m, 芳香環 3-H, 4-H, 5-H), 7.90~8.05 (2H, m, 芳香環 2-H, 6-H)。

IR (Neat)  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ : 1685 (C=O)。

【0123】(2)3-フェニル-5,6,7,8-テトラヒドロ-2,1-ベンズオキサチン-1,1-ジオキシドの合成

上記(1)で得た2-(シクロヘキセン-1-イル)-1-フェニルエテノン7.8g (39ミリモル)を無水酢酸9.3g (92ミリモル)に溶解し、次いで-10℃で硫酸3.8g (39ミリモル)を滴下して、0~5℃で7時間攪拌反応させた。反応液に冷水8mlを注入し、析出晶を濾取、水洗、石油エーテル次いで冷メタノール洗浄して粗結晶3.9gを得た。粗晶をメタノールから再結晶して3-フェニル-5,6,7,8-テトラヒドロ-2,1-ベンズオキサチン-1,1-ジオキシド1.5gを淡黄色結晶として得た。mp. 132~136℃

$^1\text{H NMR}$   $\delta$  ppm ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.41~2.67 (8H, m, 2,1-ベンズオキサチン環  $\text{CH}_2 \times 4$ ), 6.30 (1H, s, 2,1-ベンズオキサチン環-CH=), 7.31~7.47 (3H, m, 芳香環 3-H, 4-H, 5-H), 7.53~7.72 (2H, m, 芳香環 2-H, 6-H)。

IR (KBr)  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ : 1365 ( $\text{SO}_2$ ), 1180 ( $\text{SO}_2$ )。

【0124】参考例13. 4,6-ジメチル-1,2-オキサチン-2,2-ジオキシドの合成

4-メチル-3-ペンテン-2-オン22.6g (0.23モル) 無水酢酸55.4g (0.54モル)に溶解し、これに-10~-5℃で硫酸23.8g (0.24モル)を滴下し、0~5℃で6時間攪拌反応させた。反応液に冷水250mlを注入し、析出晶を濾取、水洗、乾燥して粗結晶17.1gを得た。粗晶をベンゼン/n-ヘキサン混液から再結晶して4,6-ジメチル-1,2-オキサチン-2,2-ジオキシド10.8gを赤紫色ブリズム晶として得た。mp. 68~70℃。

$^1\text{H NMR}$   $\delta$  ppm ( $\text{CDCl}_3$ ): 2.04 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ), 2.15 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ), 5.61 (1H, s, -CH=), 6.26 (1H, s, -CH=)。

IR (KBr)  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ : 1340 ( $\text{SO}_2$ ), 1165 ( $\text{SO}_2$ )。

【0125】参考例14. p-トルエンスルホン酸 2,6-ジニトロベンジルの合成

(1)2,6-ジニトロベンズアルデヒド19.6g (0.1モル)をメタノール 200ml中に懸濁させ、15~25℃で水素化ホウ素ナトリウム 5.8gを徐々に添加した後、室温で1時間攪拌反応させた。反応後、溶剤留去し、残渣に水100ml及びクロロホルム 100mlを加えて、1時間攪拌反応させた後、静置、分液してクロロホルム層を分取、水洗、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を濾別後、溶剤留去し、残渣の2,6-ジニトロベンジルアルコール15.0gを黄色結晶として得た。mp. 92.5~93.5℃。

$^1\text{H NMR}$   $\delta$  ppm ( $\text{CDCl}_3$ ): 2.77 (1H, t, J=7Hz, OH), 4.97 (2H, d, J=7Hz,  $\text{CH}_2$ ), 7.66 (1H, t, J=8Hz, 芳香環 4-H), 8.08 (2H, t, J=8Hz, 芳香環 3-H, 5-H)。

【0126】(2)上記(1)で得た2,6-ジニトロベンジルアルコール14.9g (0.075モル)とp-トルエンスルホンクロライド15.7g (0.083モル)をアセトン150mlに溶解し、これにジシクロヘキシルアミン15gのアセトン

溶液を0~10℃で滴下し、次いで室温下4時間攪拌反応させた。反応後、析出物を濾別し、濾液を濃縮して得た残渣 (29g)を四塩化炭素から再結晶してp-トルエンスルホン酸 2,6-ジニトロベンジル19.8gを微黄色鱗片状晶として得た。mp. 98~99℃。

$^1\text{H NMR}$   $\delta$  ppm ( $\text{CDCl}_3$ ): 2.45 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ), 5.57 (2H, s,  $\text{CH}_2$ ), 7.34 (2H, d, J=8Hz, p-メチルベンゼン環 3-H, 5-H), 7.68 (1H, t, J=8Hz, ジニトロベンゼン環 4-H), 7.72 (2H, d, J=8Hz, p-メチルベンゼン環 2-H, 6-H), 7.72 (2H, d, J=8Hz, ジニトロベンゼン環 3-H, 5-H)。

IR (KBr)  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ : 1680, 1303, 1290。

【0127】参考例15. 2,2-ビス (p-トルエンスルホニル) プロパンの合成

p-チオクレゾール20g (0.16モル)及びアセトン4.7g (0.08モル)をエチルエーテル50mlに溶解し、0~10℃で塩化水素を1.5時間導入した。反応後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で有機層を洗浄し、溶剤を留去して得られた残渣にアセトン 120ml及び水10mlを注入し、タングステン酸ナトリウム500mgを添加した後、30%過酸化水素水85gを40~50℃で滴下、次いで3.5時間攪拌還流させた。反応後、反応液に冷水4000mlを注入し、析出晶を濾取、水洗、乾燥して得た粗結晶4.8gをエタノールから再結晶して2,2-ビス (p-トルエンスルホニル) プロパン2.5gを白色結晶として得た。mp. 156~158.5℃。

$^1\text{H NMR}$   $\delta$  ppm ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.70 (6H, s,  $\text{CH}_3 \times 2$ ), 2.47 (6H, s, Ph- $\text{CH}_3 \times 2$ ), 7.38 (4H, d, J=8Hz, (芳香環 3-H, 5-H)  $\times 2$ ), 7.89 (4H, d, J=8Hz (芳香環 2-H, 6-H)  $\times 2$ )。

IR (KBr)  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ : 1325 ( $\text{SO}_2$ ), 1305 ( $\text{SO}_2$ )。

【0128】参考例16. ジ p-トリルジスルホンの合成

p-トルエンスルフィン酸ナトリウム22.3g (0.125モル)とp-トルエンスルホニルクロライド23.8g (0.12モル)を用いて参考例10と同様にして反応及び後処理を行い、得られた粗結晶をトルエンから再結晶してジ p-トリルジスルホン9.3gを白色ブリズム晶として得た。

mp. 204.5~205.0℃。

$^1\text{H NMR}$   $\delta$  ppm ( $\text{CDCl}_3$ ): 2.51 (6H, s,  $\text{CH}_3$ ), 7.43 (4H, d, J=8.4Hz, 芳香環 (2-H, 6-H)  $\times 2$ ), 7.84 (4H, d, J=8.4Hz, 芳香環 (3-H, 5-H)  $\times 2$ )。

IR (KBr)  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ : 1345 ( $\text{SO}_2$ )。

【0129】参考例17. p-トリル n-ブチルジスルホンの合成

(1)p-トルエンスルホニルクロライド (40g)のテトラヒドロフラン (70ml)溶液に85%抱水ヒドラジン27mlを10~15℃で滴下し、同温度で30分攪拌した後、析出晶を濾取し、粗晶をメタノールから再結晶してp-トルエンスルホニルヒドラジド15.8gを白色結晶として得た。mp. 109~112℃。

$^1\text{H NMR}$   $\delta$  ppm ( $\text{CDCl}_3$ ): 2.35 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ), 4.26 (2H, bs, NH

1. 7.38 (2H, d, J=8Hz, 芳香環3-H, 5-H), 7.67 (2H, d, J=8Hz, 芳香環2-H, 6-H), 8.28 (1H, bs, NH)。

IR (KBr)  $\nu$  cm<sup>-1</sup>: 3388, 3262, 1315。

【0130】(2)上記(1)で得たp-トルエンスルホニルヒドラジド4.66g (0.025モル) のピリジン (5ml) 溶液にn-ブチルスルホニルクロライド3.92g (0.025モル) を3~8℃で滴下し、次いで10~15℃で30分攪拌し、15~20℃で一晩放置した。反応液を希塩酸 (1000ml) 中に注入し、析出晶を濾取しトルエンから再結晶してN-p-トルエンスルホニル-N'-n-ブチルスルホニルヒドラジン4.84gを白色結晶として得た。mp. 124~126.5℃。

<sup>1</sup>H NMR  $\delta$  ppm (CDCl<sub>3</sub>): 0.86 (3H, t, J=7.3Hz, CH<sub>3</sub> CH<sub>2</sub> -), 1.28~1.44 (2H, m, CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> -), 1.54~1.68 (2H, m, CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> -), 2.39 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 3.00 (2H, t, J=7.6Hz, SO<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> -), 7.42 (2H, d, J=8Hz, 芳香環3-H, 5-H), 7.69 (2H, d, J=8Hz, 芳香環2-H, 6-H), 9.21 (1H, bs, NH, SO<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> -), 9.92 (1H, bs, NH, SO<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> -)。

IR (KBr)  $\nu$  cm<sup>-1</sup>: 3236, 3192, 1330。

【0131】(3)上記(2)で得たN-p-トルエンスルホニル-N'-n-ブチルスルホニルヒドラジン1g (3.26モル) に65%硝酸1.9g (19.5モル) を10℃以下で滴下し、5~10℃で1時間攪拌した。次いで反応液を氷水中に注入し、析出晶を濾取、水洗、減圧乾燥し、得られた粗結晶 (0.3g) をn-ヘキサン/酢酸エチルから再結晶してp-トリル n-ブチルジスルホン0.2gを白色針状晶として得た。mp. 67.5~70.0℃。 <sup>1</sup>H NMR  $\delta$  ppm (DMSO-d<sub>6</sub>): 0.87 (3H, t, J=7.3Hz, CH<sub>3</sub> CH<sub>2</sub> -), 1.33~1.49 (2H, m, CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> -), 1.67~1.82 (2H, m, CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> -), 2.49 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 3.69 (2H, t, J=7.6Hz, -SO<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> -), 7.63 (2H, d, J=8Hz, 芳香環3-H, 5-H), 7.92 (2H, d, J=8Hz, 芳香環2-H, 6-H)。

IR (KBr)  $\nu$  cm<sup>-1</sup>: 1348 (SO<sub>2</sub>)。

【0132】参考例18. p-トリル p-クロルフェニルジスルホンの合成

(1)参考例17の(1)で得たp-トルエンスルホニルヒドラジド5.04g (27ミリモル) とp-クロルベンゼンスルホニルクロライド5.68g (27ミリモル) を用いて、参考例17の(2)と同様にして反応及び後処理を行い、得られた粗結晶をメタノールから再結晶してN-p-トルエンスルホニル-N'-p-クロルフェニルスルホニルヒドラジン4.52gを白色結晶として得た。

<sup>1</sup>H NMR  $\delta$  ppm (DMSO-d<sub>6</sub>): 2.40 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 7.37~7.77 (8H, m, 芳香環), 9.66 (1H, bs, NH), 9.77 (1H, bs, NH)。

【0133】(2)上記(1)で得たN-p-トルエンスルホニル-N'-p-クロルフェニルスルホニルヒドラジン2.00g (5.54ミリモル) を用いて参考例17の(3)と同様にして反応及び後処理を行い、得られた粗結晶をトルエンから再結晶してp-トリル p-クロルフェニルジスルホン1.15gを白色プリズム晶として得た。mp. 161.0~161.5℃

(分解)。

<sup>1</sup>H NMR  $\delta$  ppm (CDCl<sub>3</sub>): 2.52 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 7.44~7.92 (8H, m, 芳香環)。

IR (KBr)  $\nu$  cm<sup>-1</sup>: 1349 (SO<sub>2</sub>)。

【0134】参考例19. p-トリル イソプロピルジスルホンの合成

(1)参考例17の(1)で得たp-トルエンスルホニルヒドラジド4.66g (0.025モル) とイソプロピルスルホニルクロライド3.57g (0.025モル) を用いて、参考例17の(2)と同様にして反応及び後処理を行い、得られた粗結晶5.7gをカラムクロマト分離 [充填剤: ワコーゲル C-200 (和光純薬工業(株)製); 溶離液: n-ヘキサン/酢酸エチル (8/1 → 5/1 → 1/1)] してN-p-トルエンスルホニル-N'-イソプロピルスルホニルヒドラジン1.3gを白色結晶として得た。mp. 187~190℃。

<sup>1</sup>H NMR  $\delta$  ppm (CDCl<sub>3</sub>, /DMSO-d<sub>6</sub>): 1.26 (6H, d, J=7Hz, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> CH-), 2.36 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 3.28~3.47 (1H, m, CH), 7.25 (2H, d, J=8Hz, 芳香環3-H, 5-H), 7.70 (2H, d, J=8Hz, 芳香環2-H, 6-H), 8.49 (1H, d, J=2Hz, NH), 9.49 (1H, d, J=2Hz, NH)。

IR (KBr)  $\nu$  cm<sup>-1</sup>: 3207 (NH), 1335 (SO<sub>2</sub>)。

【0135】(2)上記(1)で得たN-p-トルエンスルホニル-N'-イソプロピルスルホニルヒドラジン1.20g (0.041モル) を用いて、参考例17の(3)と同様にして反応及び後処理を行い、得られた粗結晶をn-ヘキサン/酢酸エチルから再結晶してp-トリルイソプロピルジスルホン0.35gを白色結晶として得た。mp. 150~152℃ (分解)。

<sup>1</sup>H NMR  $\delta$  ppm (DMSO-d<sub>6</sub>): 1.39 (6H, d, J=7Hz, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> CH-), 2.45 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 3.92~4.07 (1H, m, CH), 7.59 (2H, d, J=8Hz, 芳香環3-H, 5-H), 7.87 (2H, d, J=8Hz, 芳香環2-H, 6-H)。

IR (KBr)  $\nu$  cm<sup>-1</sup>: 1341 (SO<sub>2</sub>)。

【0136】参考例20. p-トリル ベンジルジスルホンの合成

(1)参考例17の(1)で得たp-トルエンスルホニルヒドラジド5.03g (0.027モル) とベンジルスルホニルクロライド5.15g (0.027モル) を用いて参考例17の(2)と同様にして反応及び後処理を行い、得られた粗結晶をエタノールから再結晶してN-p-トルエンスルホニル-N'-ベンジルスルホニルヒドラジン0.81gを白色結晶として得た。mp. 183~185℃。

<sup>1</sup>H NMR  $\delta$  ppm (DMSO-d<sub>6</sub>): 2.40 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 4.34 (2H, s, SO<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> -), 7.35~7.44 (7H, m, p-トリル環3-H, 5-H及びフェニル環), 7.73 (2H, d, J=8.4Hz, p-トリル環2-H, 6-H), 9.38 (1H, s, NH), 10.08 (1H, s, NH)。

IR (KBr)  $\nu$  cm<sup>-1</sup>: 3456 (NH), 3250 (NH), 1342 (SO<sub>2</sub>), 1329 (SO<sub>2</sub>)。

【0137】(2)上記(1)で得たN-p-トルエンスルホニル-N'-ベンジルスルホニルヒドラジン2.0g (5.8ミリモル) を用いて参考例17の(3)と同様にして反応及び後

処理を行い、得られた粗結晶をメタノールから再結晶してp-トリル ベンジルジスルホン0.81 gを白色結晶として得た。 mp. 149~150.5°C。

<sup>1</sup>H NMR δ ppm (DMSO-d<sub>6</sub>): 2.47 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 5.13 (2H, s, SO<sub>2</sub> CH<sub>2</sub>-), 7.33~7.49 (5H, m, フェニル環), 7.58 (2H, d, J=8.4 Hz, p-トリル環 3-H, 5-H), 7.85 (2H, d, J=8.4 Hz, p-トリル環 2-H, 6-H)。

IR (KBr) ν cm<sup>-1</sup>: 1350 (SO<sub>2</sub>)。

【0138】参考例21. p-トリル p-メトキシフェニルジスルホンの合成

(1)参考例17の(1)で得たp-トルエンスルホニルヒドラジド4.66 g (0.025モル) とp-メトキシフェニルスルホニルクロライド5.17 g (0.025モル) を用いて参考例17の(2)と同様にして反応及び後処理を行い、得られた粗結晶をアセトンから再結晶してN-p-トルエンスルホニル-N'-p-メトキシフェニルスルホニルヒドラジン2.75 gを白色針状晶として得た。 mp. 209~210.5°C。

<sup>1</sup>H NMR δ ppm (DMSO-d<sub>6</sub>): 2.39 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 3.84 (3H, s, CH<sub>3</sub>O), 7.10 (2H, d, J=8.4 Hz, p-メトキシフェニル環 3-H, 5-H), 7.38 (2H, d, J=8.4 Hz, p-トリル環 3-H, 5-H), 7.64 (2H, d, J=8.4 Hz, p-トリル環 2-H, 6-H), 7.68 (2H, d, J=8.8 Hz, p-メトキシフェニル環2-H, 6-H), 9.48 (1H, bs, NH), 9.56 (1H, bs, NH)。

IR (KBr) ν cm<sup>-1</sup>: 3206 (NH), 1341 (SO<sub>2</sub>)。

【0139】(2)上記(1)で得たN-p-トルエンスルホニル-N'-p-メトキシフェニルスルホニルヒドラジン2.00

(5.61モル) を用いて参考例17の(3)と同様にして反応及び後処理を行い、得られた粗結晶をアセトンから再結晶してp-トリル p-メトキシフェニルジスルホン1.10 gを白色結晶として得た。 mp. 174~176°C。

<sup>1</sup>H NMR δ ppm (DMSO-d<sub>6</sub>): 2.47 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 3.93 (3H, s, CH<sub>3</sub>O), 7.26 (2H, d, J=8.8 Hz, p-メトキシフェニル環 3-H, 5-H), 7.56 (2H, d, J=8.4 Hz, p-トリル環 3-H, 5-H), 7.69 (2H, d, J=8.4 Hz, p-トリル環 2-H, 6-H), 7.73 (2H, d, J=8.8 Hz, p-

ポリ [p- (1-エトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン]

(製造例1の重合体)	20.0 g
ジフェニルジスルホン (参考例10の酸発生剤)	0.1 g
ジエチレングリコールジメチルエーテル	80.0 g

図1は本発明に係る微細パターン形成方法に於ける工程断面図である。半導体基板等11上に上記組成から成るレジスト材料を回転塗布(2000rpm, 60秒)し、90°C、90秒間ホットプレートでプリベーク後、1.0μmの膜厚のレジスト膜12を得た。次に加速電圧50KeV、ドーズ量0.1~300μC/cm<sup>2</sup>で電子ビーム描画を行い、100°C、90秒間ホットプレートでベーク後、アルカリ現像液(2.38% TMAH水溶液)で60秒間現像することにより、ポジ型パターンを得た。このパターン形成に於いて、レジストの残膜率と照射ドーズ量との関係を示した感度曲線を図2に示す。この感度曲線より、このレジスト膜の感度は0.5μC/cm<sup>2</sup>程度であることが判る。又、

-メトキシフェニル環 2-H, 6-H)。

IR (KBr) ν cm<sup>-1</sup>: 1342 (SO<sub>2</sub>)。

【0140】参考例22. p-トリル オクチルジスルホンの合成

(1)参考例17の(1)で得たp-トルエンスルホニルヒドラジド4.66 g (0.025モル) とオクタンスルホニルクロライド5.32 g (0.025モル) を用いて参考例17の(2)と同様にして反応及び後処理を行い、得られた粗結晶をn-ヘキサン/塩化メチレンから再結晶してN-p-トルエンスルホニル-N'-オクタンスルホニルヒドラジン3.65 gを白色結晶として得た。 mp. 95~98°C。

<sup>1</sup>H NMR δ ppm (DMSO-d<sub>6</sub>): 0.89 (3H, t, J=6.7 Hz, -(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub> C H<sub>3</sub>), 1.12~1.43 (10H, m, -CH<sub>2</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub> CH<sub>3</sub>), 1.53~1.72 (2H, m, SO<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub>-), 2.40 (3H, s, CH<sub>3</sub>-Ph), 3.01 (2H, t, J=7.6 Hz, SO<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub>-), 7.42 (2H, d, J=8.1 Hz, 芳香環 3-H, 5-H), 7.64 (2H, d, J=8.1 Hz, 芳香環 2-H, 6-H), 9.20 (1H, d, J=2.4 Hz, NH), 9.91 (1H, d, J=2.4 Hz, NH)。IR (KBr) ν cm<sup>-1</sup>: 3236 (NH), 1346 (SO<sub>2</sub>), 1325 (SO<sub>2</sub>)。

【0141】(2)上記(1)で得たN-p-トルエンスルホニル-N'-オクタンスルホニルヒドラジン2.00 g (5.4ミリモル) を用いて参考例17の(3)と同様にして反応及び後処理を行い、得られた粗結晶をn-ヘキサン/塩化メチレンから再結晶してp-トリルオクチルジスルホン1.05 gを白色針状晶として得た。 mp. 56.5~57.5°C。

<sup>1</sup>H NMR δ ppm (DMSO-d<sub>6</sub>): 0.86 (3H, t, J=6.6 Hz, -(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub> CH<sub>3</sub>), 1.15~1.47 (10H, m, -CH<sub>2</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub> CH<sub>3</sub>), 1.74 (2H, m, J=5.9 Hz, SO<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub>-), 2.50 (3H, s, CH<sub>3</sub>-Ph), 3.69 (2H, t, J=5.1 Hz, SO<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub>-), 7.63 (2H, d, J=8.1 Hz, 芳香環 3-H, 5-H), 7.92 (2H, d, J=8.1 Hz, 芳香環 2-H, 6-H)。

IR (KBr) ν cm<sup>-1</sup>: 1346 (SO<sub>2</sub>)。

【0142】実施例1. 以下、本発明に係るレジスト材料及び微細パターン形成方法について、図面を参照しながら説明する。下記の組成から成るレジスト材料を調製し、後述する如くしてパターン形成を行った。

このレジスト膜に加速電圧50KeV、ドーズ量1μC/cm<sup>2</sup>で電子ビーム描画を行い(図1a)、100°C、90秒間ベークを行った後、60秒間現像することにより、正確で微細なポジ型レジストパターン12pが得られた(図1b)。この時得られた最小パターンは、垂直な形状の0.2μmライン アンド スペースパターンであり、高解像度の微細レジストパターンが得られる事が判った。以上の様に、本発明に係るレジスト材料を用いる事によって高感度、高解像度で微細ポジ型レジストパターンを形成する事が出来る。

【0143】実施例2. 下記の組成から成るレジスト材料を調製した。

ポリ [p- (1-メトキシ-1-メチルエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン

]

(製造例7の重合体)

20.0g

p-トルエンスルホン酸 2,6-ジニトロベンジル

(参考例14の酸発生剤)

0.4g

ジエチレングリコールジメチルエーテル

80.0g

上記レジスト材料を用いて実施例1と同様にして得た1.0 $\mu$ mのレジスト膜に加速電圧50KeV、ドーズ量0.1~300 $\mu$ C/cm<sup>2</sup>で電子ビーム描画を行い、100℃、90秒間ベーク後、通常の有機アルカリ現像液で60秒間現像する事により、ポジ型のレジストパターンが得られた。このパターン形成に於いて、レジスト残膜率と照射ドーズ量との関係を示した感度曲線を図3に示す。この感度曲線より、このレジスト膜の感度は0.8 $\mu$ C/cm<sup>2</sup>程度である事が判る。又、このレジスト膜に加速電圧50KeV、ドーズ量1 $\mu$ C/cm<sup>2</sup>で電子ビーム描画を行い、100℃、90秒間ベーク後、60秒間現像する事により、正確で微細なポジ型レジストパターンが得られた。この時得られた最小パターンは、垂直な形状の0.2 $\mu$ mラインアンドスペースパターンであり、高解像度の微細レジストパターンが得られた。

【0144】実施例3. 下記実施例について、レジストパターン形成方法を図4を参照しながら説明する。半導体基板上41に、ノボラック樹脂を主成分とする有機高分子膜形成材料を塗布し、200℃、20分間加熱処理して2 $\mu$ m膜厚の有機下層膜42を形成した(図4a)。前記下層膜上にSOG(スピノングラス)を塗布し、200℃で熱処理する事により、0.2 $\mu$ m膜厚の中間層43を形成した。次に、実施例1に記載のレジスト材料を中間層上に回転塗布(4000rpm, 60秒)し、90℃、90秒間加熱処理して0.5 $\mu$ m膜厚の上層レジスト膜44を形成した。このレジスト膜に、加速電圧20KeV、ドーズ量1.5 $\mu$ C/cm<sup>2</sup>の電子ビームでパターンを描画した(図4b)。この基板を100℃、90秒間熱処理した後、通常の有機アルカリ現像液で60秒間現像を行い、上層レジストパターン44pを得た(図4c)。次に、得られたレ

ジストパターンをマスクとして、中間層のエッチングを行った。上層レジストの中間層に対する選択比は3程度であり、正確にパターン転写し、中間層パターンを得る事が出来た。更に得られた中間層パターンをマスクとして、有機下層膜のエッチングを行い、0.2 $\mu$ mの垂直な、微細パターンを得る事が出来た(図4d)。以上の様に、本発明に係るレジスト材料を三層レジストプロセスの上層レジストとして用いる事によって、安定して、高感度、高解像度で微細なパターンを形成する事が出来る。

【0145】実施例4. 実施例3と同様に、半導体基板上に有機下層膜、無機中間膜を形成した後、中間膜上に実施例2に記載のレジスト材料を回転塗布(4000rpm, 60秒)し、90℃、90秒間加熱処理して、0.5 $\mu$ m膜厚の上層レジスト膜を形成した。このレジスト膜に加速電圧20KeV、ドーズ量1.5 $\mu$ C/cm<sup>2</sup>の電子ビームでパターンを描画した。この基板を100℃、90秒間熱処理した後、通常の有機アルカリ現像液で60秒間現像し、上層レジストパターンを得た。次に得られたレジストパターンをマスクとして、中間層のエッチングを行った。上層レジストの中間層に対する選択比は3程度であり、正確にパターンを転写し、中間層パターンを得た。更に、中間層パターンをマスクとして、有機下層膜のエッチングを行い、0.2 $\mu$ mの垂直な、微細パターンを得る事が出来た。

【0146】実施例5~20

下記表1及び表2の各組成から成るレジスト材料を夫々調製した。

【0147】

【表1】

表1

実施例	レジスト組成	
5	ポリ [p- (1-エトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン] (製造例3の重合体) 2,4-ジメチル-2- (p-トルエンスルホニル) ベンゼン-3-オン (参考例6の酸発生剤) ジエチレングリコールジメチルエーテル	20.0 g 0.4 g 80.0 g
6	ポリ [p- (1-メトキシ-1-メチルエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン] (製造例7の重合体) 2- (シクロヘキシルカルボニル) -2- (p-トルエンスルホニル) プロパン (参考例4の酸発生剤) ジエチレングリコールジメチルエーテル	20.0 g 0.2 g 80.0 g
7	ポリ [p- (1-エトキシエトキシ) スチレン-p-tert-ブトキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン] (製造例12の重合体) 2-メチル-2- (p-トルエンスルホニル) プロピオフェノン (参考例5の酸発生剤) プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート	20.0 g 0.3 g 80.0 g
8	ポリ [p- (1-エトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン] (製造例11の重合体) p-トリル フェニルジスルホン (参考例11の酸発生剤) ジエチレングリコールジメチルエーテル	15.0 g 0.2 g 75.0 g
9	ポリ [p- (1-n-ブトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン] (製造例8の重合体) ビス (2,4-ジメチルベンゼンスルホニル) ジアゾメタン (参考例9の酸発生剤) 乳酸エチル	20.0 g 0.4 g 80.0 g
10	ポリ [p- (1-エトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン- フマロニトリル] (製造例9の重合体) ビス (p-トルエンスルホニル) ジアゾメタン (参考例8の酸発生剤) シクロヘキサノン	20.0 g 0.4 g 80.0 g
11	ポリ [p- (1-エトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン] (製造例11の重合体) 3-フェニル-5,6,7,8-テトラヒドロ-2,1-ベンズオキサチン- 1,1-ジオキシド (参考例12の酸発生剤) ジエチレングリコールジメチルエーテル	20.0 g 0.4 g 80.0 g
12	ポリ [p- (1-メトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン] (製造例6の重合体) 4,6-ジメチル-1,2-オキサチン-2,2-ジオキシド (参考例13の酸発生剤) ジエチレングリコールジメチルエーテル	20.0 g 0.5 g 80.0 g
13	ポリ [p- (1-エトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン] (製造例11の重合体) 2,2-ビス (p-トルエンスルホニル) プロパン (参考例15の酸発生剤) ジエチレングリコールジメチルエーテル	20.0 g 0.4 g 80.0 g

表 2

実施例	レジスト組成
14	<p>ポリ [p- (1-エトキシエトキシ) スチレンー p-ヒドロキシスチレン] (製造例 3 の重合体) 20.0 g</p> <p>p-トリル ベンジルジスルホン (参考例 20 の酸発生剤) 0.4 g</p> <p>ジエチレングリコールジメチルエーテル 80.0 g</p>
15	<p>ポリ [p- (1-メトキシメチルエトキシ) スチレンー p-ヒドロキシスチレン] (製造例 7 の重合体) 20.0 g</p> <p>p-トリル p-クロルフェニルジスルホン (参考例 18 の酸発生剤) 0.2 g</p> <p>プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 80.0 g</p>
16	<p>ポリ [p- (1-エトキシエトキシ) スチレンーp-tert-ブトキシ スチレンーp-ヒドロキシスチレン] (製造例 12 の重合体) 20.0 g</p> <p>p-トリル イソプロピルジスルホン (参考例 19 の酸発生剤) 0.3 g</p> <p>プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 80.0 g</p>
17	<p>ポリ [p- (1-n-ブトキシエトキシ) スチレンー p-ヒドロキシスチレン] (製造例 8 の重合体) 20.0 g</p> <p>p-トリル p-メトキシフェニルジスルホン (参考例 21 の酸発生剤) 0.4 g</p> <p>乳酸エチル 80.0 g</p>
18	<p>ポリ [p- (1-エトキシエトキシ) スチレンーp-ヒドロキシ スチレンーフマロニトリル] (製造例 9 の重合体) 20.0 g</p> <p>p-トリル オクチルジスルホン (参考例 22 の酸発生剤) 0.4 g</p> <p>シクロヘキサノン 80.0 g</p>
19	<p>ポリ [p- (1-エトキシエトキシ) スチレンーp-ヒドロキシスチレン ーメタクリル酸 tert-ブチル] (製造例 10 の重合体) 20.0 g</p> <p>p-トリル フェニルジスルホン (参考例 11 の酸発生剤) 0.2 g</p> <p>プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 80.0 g</p>
20	<p>ポリ [p- (1-エトキシエトキシ) スチレンー p-ヒドロキシスチレン] (製造例 5 の重合体) 20.0 g</p> <p>p-トリル オクチルジスルホン (参考例 22 の酸発生剤) 0.2 g</p> <p>プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 80.0 g</p>

【0149】上記組成で調製した各レジスト材料を用いて夫々、実施例1と同様にしてパターン形成を行った。結果を表3に示す。

【0 1 5 0】  
【表 3】

表 3

実施例	加速電圧	ドーズ量	解 像 性 能
5	50 K e V	1 $\mu$ C / cm <sup>2</sup>	垂直な 0.2 $\mu$ m ライン アンド スペース
6	30 K e V	1 $\mu$ C / cm <sup>2</sup>	垂直な 0.2 $\mu$ m ライン アンド スペース
7	50 K e V	1 $\mu$ C / cm <sup>2</sup>	垂直な 0.22 $\mu$ m ライン アンド スペース
8	50 K e V	1.5 $\mu$ C / cm <sup>2</sup>	垂直な 0.2 $\mu$ m ライン アンド スペース
9	30 K e V	1 $\mu$ C / cm <sup>2</sup>	垂直な 0.2 $\mu$ m ライン アンド スペース
10	50 K e V	1 $\mu$ C / cm <sup>2</sup>	垂直な 0.22 $\mu$ m ライン アンド スペース
11	50 K e V	1 $\mu$ C / cm <sup>2</sup>	垂直な 0.22 $\mu$ m ライン アンド スペース
12	50 K e V	1.5 $\mu$ C / cm <sup>2</sup>	垂直な 0.22 $\mu$ m ライン アンド スペース
13	50 K e V	1.5 $\mu$ C / cm <sup>2</sup>	垂直な 0.2 $\mu$ m ライン アンド スペース
14	50 K e V	1 $\mu$ C / cm <sup>2</sup>	垂直な 0.2 $\mu$ m ライン アンド スペース
15	50 K e V	1 $\mu$ C / cm <sup>2</sup>	垂直な 0.2 $\mu$ m ライン アンド スペース
16	30 K e V	1 $\mu$ C / cm <sup>2</sup>	垂直な 0.22 $\mu$ m ライン アンド スペース
17	50 K e V	1 $\mu$ C / cm <sup>2</sup>	垂直な 0.2 $\mu$ m ライン アンド スペース
18	30 K e V	1 $\mu$ C / cm <sup>2</sup>	垂直な 0.22 $\mu$ m ライン アンド スペース
19	50 K e V	1.5 $\mu$ C / cm <sup>2</sup>	垂直な 0.22 $\mu$ m ライン アンド スペース
20	50 K e V	1 $\mu$ C / cm <sup>2</sup>	垂直な 0.2 $\mu$ m ライン アンド スペース

【0151】表3から明らかな如く実施例5～20の何れの実施例に於いても実施例1と同様、良好な形状をした微細なポジ型パターンを得た。

ポリ (p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン)

(参考例3の重合体)

20.0g

トリフェニルホスフォニウムヘキサフルオロホスフェート

0.1g

ジエチレングリコールジメチルエーテル

80.0g

上記レジスト材料を用いて実施例1と同様にして得た1.0  $\mu$  mのレジスト膜に加速電圧50K e V、ドーズ量1  $\mu$  C / cm<sup>2</sup>の電子ビームでパターン描画し、実施例1と同様に処理してポジ型のパターンを形成したが、図5に

【0152】比較例1. 下記の組成から成るレジスト材料を調製した。

示されるように逆台形の形状で良好な結果は得られなかった。

【0153】比較例2. 下記の組成から成るレジスト材料を調製した。

ポリ (p-テトラヒドロピラニルオキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン)

(参考例1の重合体)

20.0g

ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート

0.1g

ジエチレングリコールジメチルエーテル

80.0g

上記レジスト材料を用いて実施例1と同様にして得た1.0  $\mu$  mのレジスト膜に加速電圧30K e V、ドーズ量1

$\mu$  C / cm<sup>2</sup>の電子ビームでパターン描画し、実施例1と同様に処理してポジ型パターンを形成したが、比較例1

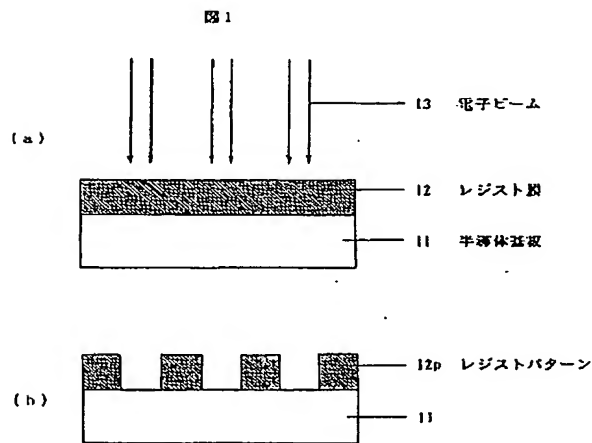
と同様に逆台形の形状で良好な結果は得られなかった。

【0154】

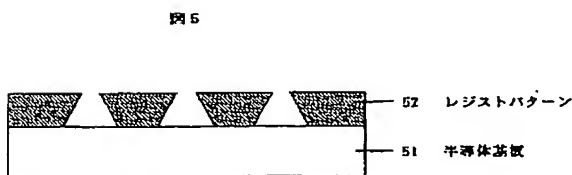
【発明の効果】以上述べた事から明らかな如く、本発明のレジスト材料を電子線レジストとして使用する事により、高感度で、高解像度、且つ安定したパターン寸法を維持したポジ型のレジストパターンを形成を出来る。特に本発明に係る重合体は酸の存在下、極めて容易に脱離可能な保護基を有しているのが特徴であり、これに適当な酸発生剤を組み合わせる事により極めて高感度化を可能にし、スループットが向上する。又、アルカリ水溶液を現像液として用いる事が出来るので、現像時の膨潤もなく、環境上、人体上にも問題はなく、容易に微細パターンを形成する事が出来、超高密度集積回路の製造に大きな価値を有するものである。尚、本発明の微細パターン形成材料は電子線を利用したパターン形成に最も効果を発揮するが、KrFエキシマレーザ光等の遠紫外光、X線等を利用したパターン形成に於いても十分使用が可能である。

【0155】

【図1】



【図5】



【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1に於ける微細パターン形成方法の工程断面図である。

【図2】本発明の実施例1に於けるレジスト材料のドーズ量と残膜率との関係を表す感度曲線である。

【図3】本発明の実施例2に於けるレジスト材料のドーズ量と残膜率との関係を表す感度曲線である。

【図4】本発明の実施例3に於ける微細パターン形成方法の工程断面図である。

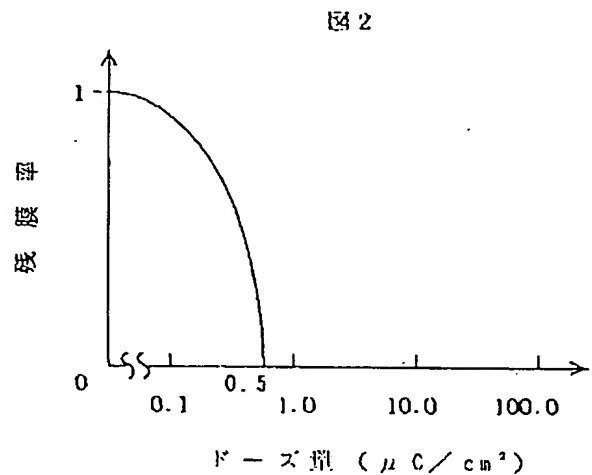
【図5】本発明の比較例1に於ける逆台形の形状不良のパターンである。

【0156】

【符号の説明】

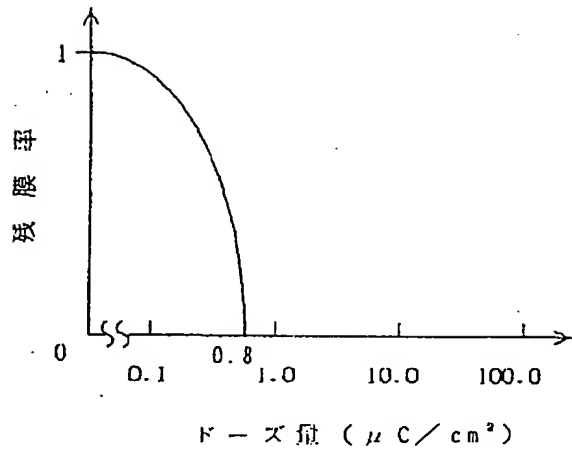
11…半導体シリコン基板、 12…レジスト膜、  
1.2 p…レジストパターン、 13…電子ビーム、 4  
1…半導体シリコン基板、 42…有機下層膜、 43  
…中間層膜、 44…上層レジスト膜、 44 p…  
上層レジストパターン、 45…電子ビーム、 51…  
半導体シリコン基板、 52…レジストパターン。

【図2】



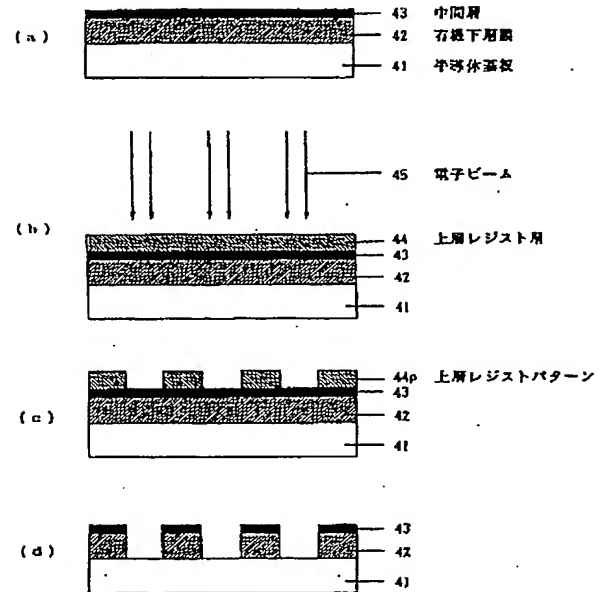
【図 3】

図 3



【図 4】

図 4



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/033				
7/30		7124-2H		
H 0 1 L 21/027		7352-4M	H 0 1 L 21/30	3 6 1 L

(72) 発明者 遠藤 政孝  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社

(72) 発明者 橋本 和彦  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社  
(72) 発明者 勝山 亜希子  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社